Basenkatalysierte Ringöffnung von silylierten Epoxiden mit silylierten sekundären Carbonsäureamiden

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Axel Kopp

aus Düsseldorf

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543926_0036

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Basenkatalysierte Ringöffnung von silylierten Epoxiden mit silylierten sekundären Carbonsäureamiden

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Axel Kopp

aus Düsseldorf

1980

Referent: Prof. Dr. L. Birkofer

Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung: 2.Juni 1980

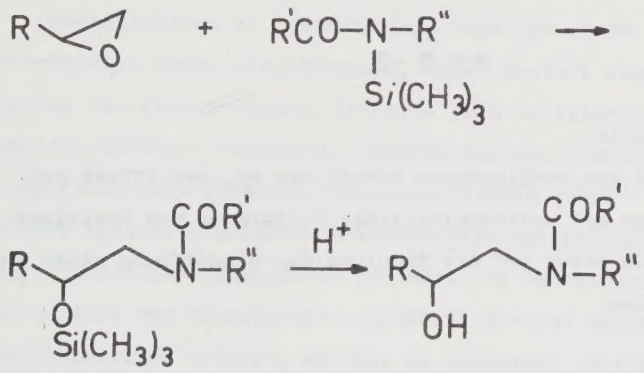
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	1
THEORETISCHER TEIL	
I. Mechanismus und Stereochemie der Ringöffnung	3
1. Umsetzung von Cyclohexenoxid mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-formamid	5
II. Reaktionen der α,β-Silylepoxide	8
1. Synthese von α,β-Trimethylsilylepoxiden	9
2. Umsetzung mit N-Methyl-N-trimethylsilyl--carbonsäureamiden	12
3. Synthese und Reaktionen von α,β-Chlor-methylsilylepoxiden	18
III. Reaktionen der β,γ-Trimethylsilylepoxide	21
1. Synthese von β,γ-Trimethylsilylepoxiden	21
2. Umsetzung mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-formamid	26
3. Synthese von γ-Trimethylsilylpropanalen	27
4. Umsetzung mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-carbonsäureamiden	31
IV. Reaktionen der γ,δ-Trimethylsilylepoxide	35
1. Synthese von γ,δ-Trimethylsilylepoxiden	36
2. Umsetzung mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-carbonsäureamiden	38

	Seite
EXPERIMENTELLER TEIL	44
ZUSAMMENFASSUNG	81
SPEKTRENANHANG	84
LITERATURVERZEICHNIS	92

EINLEITUNG

Die vor einiger Zeit von L.Birkofer und H.Dickopp[1] veröffentlichten Reaktionen von silylierten sekundären Carbonsäureamiden mit Epoxiden führten in hohen Ausbeuten zu gut destillierbaren N-Alkyl-N-(2-trimethylsiloxy-alkyl)-carbonsäureamiden, welche unter Entsilylierung zu den entsprechenden kristallinen Hydroxyamiden führten:



Gl. 1

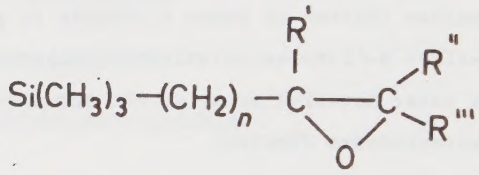
In ähnlicher Weise addierte sich auch TMS-azid* an Epoxide, Aldehyde und Ketone.[2]

Da in den letzten Jahren die siliciumorganische Chemie in präparativer Hinsicht immer mehr in den Vordergrund

---

*im Folgenden wird Trimethylsilyl mit TMS abgekürzt

rückt[3], wobei Silylepoxide eine wichtige Rolle spielen[4-16], schien es interessant die in Gl.1 wiedergegebenen Reaktionen unter Einsatz von silylierten Epoxiden der allgemeinen Form:



$n = 0 - 2$

zu untersuchen.

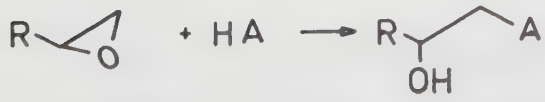
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Effekt der TMS-Gruppe mit unterschiedlicher Entfernung vom Reaktionszentrum in bezug auf die Richtung der Ringöffnung näher zu untersuchen.

THEORETISCHER TEIL

I. Mechanismus und Stereochemie der Ringöffnung

Da Epoxide aus einem Dreiring mit Sauerstoff als Heteroatom bestehen, führt sowohl die Ringspannung als auch die starke Polarität der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu einer großen Reaktivität, die sich in einer Vielzahl von unter Ringöffnung verlaufenden Additionsreaktionen äußert.[17]

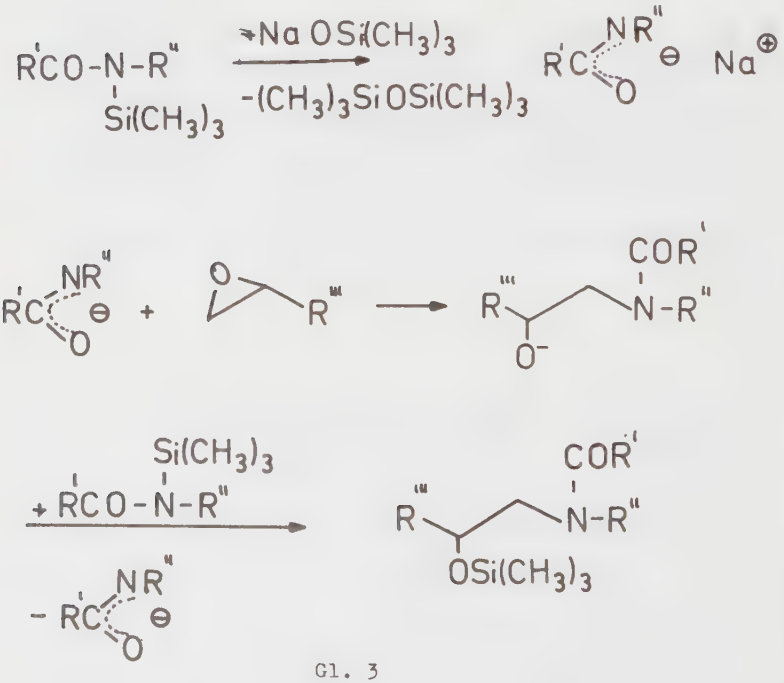
Mechanistisch zu unterscheiden sind die säure- und basenkatalysierten Ringöffnungen, wobei erstere eine Aktivierung des Epoxid-Ringes, letztere eine Aktivierung des Reaktionspartners darstellt. Während die säurekatalysierte Ringöffnung fast immer zu Isomerengemischen führt[2,17], ist bei der basenkatalysierten Reaktion fast ausschließlich regiospezifische Addition in der Weise zu beobachten, daß der Angriff des Nucleophils - gemäß Gl.2 - auf dasjenige Kohlenstoffatom erfolgt, welches am wenigsten substituiert ist.[17,18]



Gl. 2

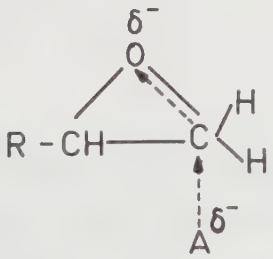
Offensichtlich spielen sterische Effekte für die Produktverteilung bei der basenkatalysierten Ringöffnung die entscheidende Rolle.

Den gleichen Befund erhielten auch L.Birkofer und H.Dickopp[1,19] für die Reaktion von Epoxiden mit N-silylierten Carbonsäureamiden. Auch hier erfolgt der Angriff ausschließlich am terminalen Kohlenstoffatom unter Katalyse von Natriumtrimethylsilanolat. Es ergab sich folgender allgemeiner Kettenmechanismus, der auch für die vorliegende Arbeit angenommen werden muß:



Gl. 3

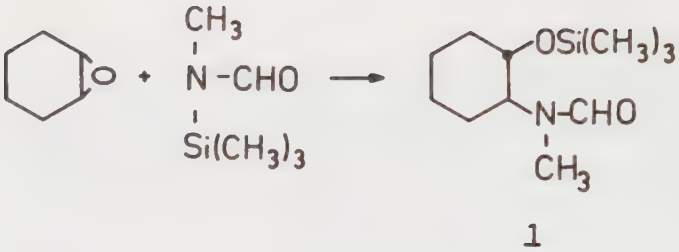
Nach Parker und Isaacs[17] ist dieser Reaktionsverlauf als ein typischer S_{N_2}-Angriff auf das terminale Epoxid - Kohlenstoffatom anzusehen, welcher zu folgendem S_{N_2}-Übergangszustand führt:



Wie man sieht, tritt am Reaktionszentrum Konfigurationsumkehr ein, was besonders leicht an Epoxiden, die an ein starres Ringsystem gebunden sind, nachgewiesen werden kann. Es gibt eine Reihe von Autoren, die diese trans-Isomerenbildung an Epoxycyclopenten-und Epoxycyclohexensystemen gezeigt haben.[20-24]

1. Umsetzung von Cyclohexenoxid mit N-Methyl-N-TMS-formamid

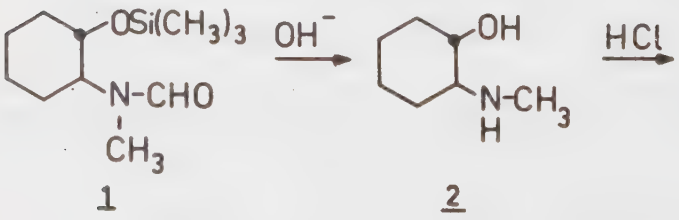
Überträgt man diese Erkenntnisse auf den angenommenen Reaktionsmechanismus (Gl.3), und geht man davon aus, daß es sich um einen S_{N_2}-Mechanismus handelt, so sollten wir auch bei der Umsetzung von Epoxycyclohexen mit N-Methyl-N-TMS-formamid - gemäß Gl.4 - das trans-Produkt 1 erhalten:



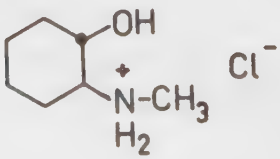
1

Gl.4

Zur Klärung der Frage, ob es sich tatsächlich bei 1 um das erwartete trans-Isomere handelt, konnten wir 1 in das in der Literatur beschriebene trans-2-Methylaminocyclohexanol-1 (2) durch alkalische Verseifung überführen, das als Hydrochlorid 2a mit einer authentischen Probe keine Schmelzpunktdepression zeigte.

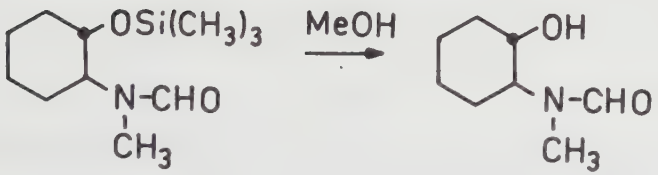


1 2



2a

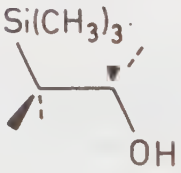
Durch vorsichtige Hydrolyse in Methanol konnte so auch das bisher noch nicht beschriebene trans-2-N-Methyl-formamido-cyclohexanol-1 (3) in Form farbloser Nädelchen dargestellt werden:



1 3

II. Reaktionen der α,β- Silylepoxide

Elektrophile Ringöffnungen an α,β- Silylepoxiden haben in letzter Zeit eine große Bedeutung gewonnen, wobei die Arbeiten von Hudrlik et al. und Eisch in präparativer Hinsicht wohl die bedeutendsten sind. Sie alle enden fast ausschließlich in einem entsilylierten Produkt, wobei α - Hydroxysilane vom Typ



als recht unbeständige Zwischenstufe einer säure- oder basenkatalysierten Petersoneliminierung[25,26] unterliegen. Dabei wird die entsprechende Doppelbindung in stereospezifisch einheitlicher Weise gebildet.

Bei allen diesen Reaktionen konnte beobachtet werden, daß die Ringöffnung stets unter α - Spaltung zur TMS-Gruppe erfolgte.[7-10]

Dies ist ein ziemlich überraschendes Ergebnis, da sowohl aus sterischen als auch aus elektronischen Gründen - β -Carbeniumionen zur TMS-Gruppe werden gut stabilisiert[27,28] - eine β - Spaltung zu erwarten wäre.

Die wenigen in der Literatur bisher veröffentlichten basenkatalysierten Ringöffnungen von α,β -Epoxysilanen zeigten auch hier einen ausschließlichen Angriff auf das α -ständige C - Atom:

So führt die Umsetzung von silylsubstituierten Epoxyethanen mit $LiAlH_4$ unter direktem Hydridangriff auf das zum Silicium α-ständige Kohlenstoffatom zu primären Alkoholen, wohingegen monosubstituierte Ethylenoxide normalerweise am sterisch günstigsten Kohlenstoffatom angegriffen werden und zu sekundären Alkoholen führen.[7]

Auch die vor einiger Zeit von Eisch und Galle[8] veröffentlichten Ergebnisse bestätigen den nucleophilen Angriff von Aminen auf das α-C-Atom unter Bildung von β-Hydroxysilyl-derivaten als Zwischenprodukte. Als Ursachen werden Wechselwirkungen der Nucleophile mit leeren d-Orbitalen des Siliciumatoms angenommen.

In diesem Zusammenhang muß auch die Arbeit von Eaborn und Jeffrey[29] gesehen werden, wonach eine Silylgruppe die bimolekulare nucleophile Substitution am benachbarten Kohlenstoffatom erleichtert.

1. Synthese von α,β-TMS-epoxiden

Berücksichtigt man diese Ergebnisse bei der Umsetzung von α,β-Silylepoxiden mit silylierten sekundären Carbonsäureamiden, so liegt die Vermutung nahe, daß auch hier ein möglicher Angriff am sterisch ungünstigen α-C-Atom stattfinden sollte. Wir synthetisierten deshalb zunächst Epoxide, die am β-Kohlenstoff substituiert sind, welche aus den entsprechenden Vinylsilanen durch Epoxidierung leicht zu-

gänglich waren.

Als Epoxidierungsreagenz verwandten wir ausschließlich die sehr beständige und gut handhabbare m-Chlorperoxybenzoesäure* in Methylenchlorid, die gegenüber der in der älteren Literatur gebräuchlicheren Trifluorperoxyessigsäure, die kommerziell nicht erhältlich ist und aus 90 proz. Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäureanhydrid gewonnen wird, wegen ihrer Ungefährlichkeit vorzuziehen ist.

So konnten in guten Ausbeuten das TMS-epoxyethan (4), als cis/trans - Isomerengemisch das 1-TMS-1.2-epoxypropan (5a u. 5b) und das trans 1-TMS-2-phenyl-epoxypropan (trans-TMS-styroloxid)(6) erhalten werden.

Zur Darstellung von isomerenfreiem 5 trennten wir über eine 120 cm lange verspiegelte Kolonne käufliches 1.3-Dichlor-1-propen in die cis- und trans - Isomeren auf und versuchten durch Umsetzung mit $LiAlH_4$ in Isopropylether gemäß den Angaben von Hatch und Perry[51] die reinen cis- und trans - Isomeren des 1-Chlor-1-propens zu erhalten.

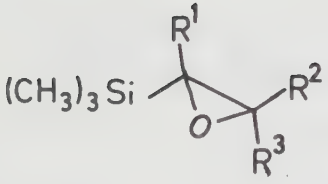
Es stellte sich jedoch heraus, daß die Ausbeute an 1-Chlor-1-propen zu gering war, um es präparativ als Ausgangsprodukt einsetzen zu können.

Um die Reaktivität der α-substituierten TMS-epoxide zu testen, überführten wir 2-TMS-propen und α-TMS-styrol, welche durch Grignardierung der entsprechenden Bromide und

---

*Im Folgenden wird m-Chlorperoxybenzoesäure mit MClPBA abgekürzt.

anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan leicht zugänglich waren, mit guter Ausbeute in das 2-TMS-1.2-epoxypropen (7) und das 1-TMS-1-phenyl-epoxyethan (α-TMS-styroloxid)(8).

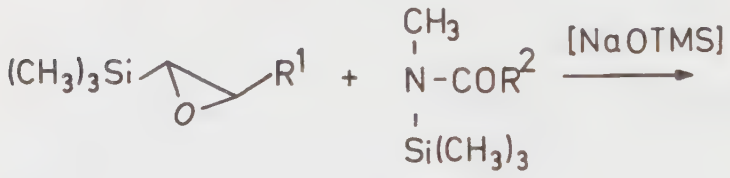


4 - 8

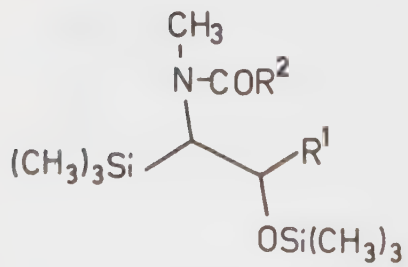
	R^1	R^2	R^3
4	H	H	H
5a	H	H	CH_3
5b	H	CH_3	H
6	H	C_6H_5	H
7	CH_3	H	H
8	C_6H_5	H	H

2. Umsetzung mit N-Methyl-N-TMS-carbonsäureamiden

Bei der Umsetzung der Epoxide 4 - 6 mit N-Methyl-N--TMS-formamid (9) und N-Methyl-N-TMS-acetamid (10) konnten wir tatsächlich beweisen, daß die eingesetzten Epoxide ausschließlich unter α - Spaltung nach Gleichung 5 die entsprechenden N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-alkyl)-carbonsäureamide 11 - 14 als beständige, gut destillierbare Flüssigkeiten in relativ guten Ausbeuten lieferten.



4 - 6 9 u. 10



	R^2
9	H
10	CH_3

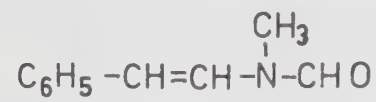
11 - 14

Gl. 5

	R^1	R^2	
11	H	H	N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-ethyl)-formamid
12	H	CH_3	N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-ethyl)-acetamid
13	CH_3	H	N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-propyl)-formamid
14	C_6H_5	H	N-Methyl-N-(2-phenyl-1-TMS-2-TMSO-ethyl)-formamid

Dabei konnten wir feststellen, daß die besten Ergebnisse bei längeren Reaktionszeiten und recht niedrigen Reaktionstemperaturen erzielt wurden, da die Ausbeuten bei hohen Temperaturen sehr schnell abnahmen.

Bei der Umsetzung von trans-β-TMS-styroloxid (6) mit 9 war die Reaktivität allerdings so gering, daß 14 erst nach mehrtägigem Erhitzen lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, wobei in erheblicher Menge das N-Methyl-N-(2-styryl)-formamid 15 anfiel, das als Elimi-



15

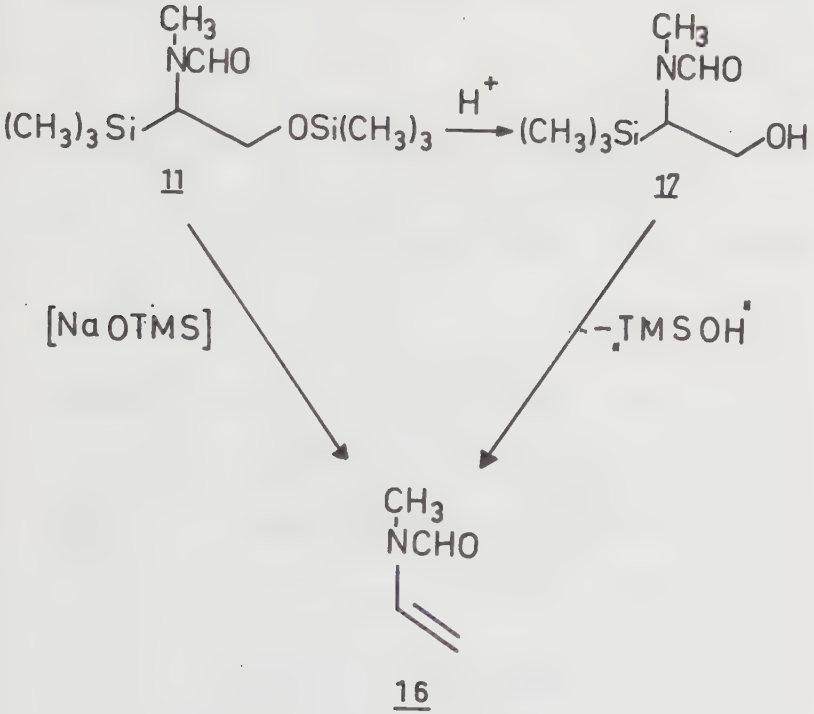
nierungsprodukt aus 14 unter Abspaltung von Trimethylsilanol anzusehen ist (s.ff. Seiten).

Wegen der komplexen Protonenresonanzspektren, bei denen sowohl das Phänomen der Z-E - Rotationsisomerie[30,31] der Amide als auch das Auftreten von Chiralitätszentren mit anisochronen Protonen[32,33] auftritt, war ein sicherer Strukturbeweis der Verbindungen 11 - 14 durch NMR-Interpretation allein nicht möglich.

Da nur β-Hydroxysilylverbindungen nach Petersen[25] in Olefine übergeführt werden können, versuchten wir durch gezielte Eliminierung von Trimethylsilanol aus 11 durch längeres Rühren in saurer Lösung das erwartete N-Methyl-N--vinyl-formamid(16) nachzuweisen.

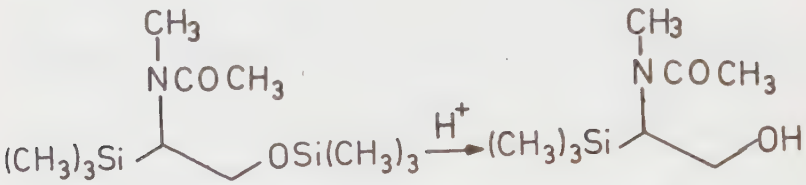
Tatsächlich konnten sowohl das unter Entsilylierung von 11 entstandene N-Methyl-N-(2-hydroxy-1-TMS-ethyl)-formamid(17) als auch das Enamid 16 massenspektrometrisch identifiziert werden. Auch Temperaturen größer als 100°C bei der Bildung von 11 unter Katalyse von NaOTMS führten stets neben Siloxanbildung zum N-Methyl-N-vinyl-formamid 16, das mit Hilfe der GC/MS - Kopplung nachgewiesen werden konnte.

Das folgende Formelschema gibt eine Übersicht über die gefundenen Eliminierungsreaktionen am N-Methyl-N-(1-TMS--2-TMSO-ethyl)-formamid:



Ebenso führte die saure Entsilylierung von 12 in unerwartet hoher Ausbeute zum N-Methyl-N-(2-hydroxy-1-TMS-ethyl)-acetamid (18) in Form von leichten, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 103°C , dessen Sruktur elementaranalytisch, massen-

spektrometrisch, IR- und ^{1}H-NMR- spektroskopisch bestätigt wurde.



12 18

Das IR - Spektrum zeigt bei 1055 cm^{-1} die typische Absorptionsbande für gesättigte primäre Alkohole[34] , was wiederum die Spaltung α zur TMS-gruppe untermauert.

Ist die α - Stellung durch größere Gruppen wie bei den Epoxiden 7 u. 8 blockiert, so tritt nicht etwa aus sterischen Gründen β - Spaltung auf, sondern das System zeigt auch bei langen Reaktionszeiten keinerlei Ringöffnungstendenzen.

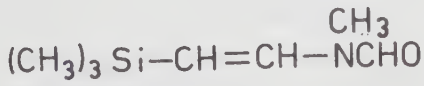
Wie man sieht ist offenbar der elektronische Einfluß der TMS - Gruppe ausschließlich auf das α -ständige Kohlenstoffatom beschränkt, so daß die nucleophile Ringöffnung bei Gruppenhäufung am α -C-Atom offensichtlich aus sterischen Gründen nicht erfolgen kann.

Erwartungsgemäß zeigte auch das trans-1.2-Bis-TMS-epoxyethan (23) mit N-Methyl-N-TMS-formamid recht geringe Re-

aktionsfreudigkeit.

23

Wir konnten allerdings nach mehrtägigem Rühren unter Rückfluß das Eliminierungsprodukt N-Methyl-(2-TMS-vinyl)--formamid (24) nachweisen, welches gaschromatografisch und massenspektrometrisch als eine einheitliche Substanz,- also isomerenfrei -, durch GC/MS - Kopplung identifiziert werden konnte.



24

Vielleicht ist dies ein Weg zur stereospezifischen Darstellung von silylsubstituierten Vinylamiden, den wir jedoch in dieser Arbeit nicht weiter verfolgten.

3. Synthese und Reaktionen von α,β-Chlormethylsilylepoxiden

Nachdem die Richtung der Ringöffnung aus oben gesagtem hinreichend bewiesen war, beschäftigten wir uns mit dem Einfluß der Substituenten am Siliciumatom.

In einer Arbeit von Itoh et al.[35] zeigten diejenigen Propylenoxide die größte Reaktivität mit sekundären Silylaminen, welche die geringste Elektronendichte im Epoxidring aufweisen.So reagiert 3.3.3.-Trichlor-1.2.-epoxypropan schon nach wenigen Stunden in guten Ausbeuten - das unsubstituierte Propylenoxid jedoch gar nicht.

Durch den positiven Charakter des Siliciumatoms in der TMS-gruppe und dem daraus resultierenden +I - Effekt wird die Elektronendichte des Epoxidringes jedoch erhöht und damit die Reaktivität gegenüber Nucleophilen erniedrigt.

Führt man elektronenziehende Gruppen am Siliciumatom ein, so sollte der +I - Effekt verkleinert werden und somit die Reaktivität des Silylepoxids steigen. Da Chloratome direkt am Siliciumatom eine so starke Reaktivität gegenüber Nucleophilen besitzen, so daß bei der Synthese immer mit polymeren Siloxanen zu rechnen ist, war ein direkter Vergleich mit einer Trichlormethylgruppe von vorneherein nicht möglich.

Aber auch Chlormethylgruppen sollten noch hinreichend elektonenziehend sein, so daß man u.U. einen Effekt beobachten könnte.

Es gelang, das noch nicht beschriebene Chlormethyl-dimethylsilyl-epoxyethan (21) und das Bis-(chlormethyl)-methylsilyl-epoxyethan (22) durch Epoxidierung von Chlormethyl--dimethyl-vinylsilan (19) und des noch unbekannten Bis-(chlormethyl)-methyl-vinyl-silan (20) mit MClPBA in guten Ausbeuten darzustellen.

19,20 21,22

	R	
19	CH_3	21
20	CH_2Cl	22

Die unbekannten Verbindungen 20 - 22 wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR- und ^{1}H-NMR spektroskopisch identifiziert.

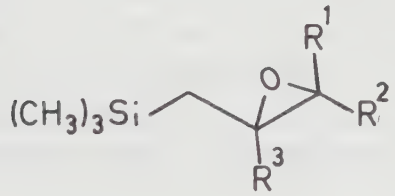
Bei der Umetzung der Epoxide 21 und 22 mit N-Methyl-N-TMS-formamid (9) und N-Methyl-N-TMS-acetamid (10) konnten wir jedoch die gewünschten Additionsverbindungen nicht erhalten.

21 reagierte selbst nach 60 - stündigem Rühren bei 80°C nicht in der erwarteten Richtung. Massenspektrometrisch konnte eine Verbindung der Massenzahl m/e = 224 ohne Stickstoff nachgewiesen werden, deren Struktur nicht eindeutig identifizierbar war.

22 zeigte schon beim langsamen Erhitzen sowohl mit N-Methyl-N-TMS-formamid (9) als auch mit N-Methyl-N-TMS-acetamid (10) unter Katalyse von NaOTMS bei ca. 120°C eine sehr exotherme Reaktion, die weitestgehend unter Polymerisation des Reaktionsgemisches endete. Offensichtlich ist die Reaktivität der bifunktionellen Chlormethylgruppen am Siliciumatom gegenüber Basen sehr viel größer als diejenige des Epoxidringes. Ähnliches Verhalten beobachteten auch Hauser und Hance[36] bei der Umsetzung von α - Halogensilanen mit Nucleophilen.

III. Reaktionen der β,γ -TMS-epoxide

Allylepoxide des allgemeinen Typs



sind insofern interessante Verbindungen, als die TMS--gruppe β- ständig zum Epoxidring steht und durch den großen resultierenden +I - Effekt der Siliconeopentylgruppe u.U. ähnlich wie die entsprechenden Allylsilane[27] eine unerwartete Reaktivität gegenüber Basen zeigen.

1. Synthese von β,γ -TMS-epoxiden

Da bisher in der Literatur recht wenig über Synthesen von TMS-allylepoxiden erschienen ist, griffen wir bei der Darstellung zunächst auf das von Wende und Gesierich[37] angegebene Verfahren mit Persäuren zurück, wobei wir jedoch statt der recht unbeständigen Peroxybenzoesäure die wesentlich stabilere MClPBA als Epoxidierungsreagenz einsetzten.

Es zeigte sich, daß bei der Umsetzung von 3-TMS-1-propen (25), 2-Methyl-3-TMS-1-propen (26) und 2-Phenyl-3-TMS--1-propen (27), welche bequem durch "in situ" - Grignardierung der entsprechenden Allylchloride mit Trimethylchlorsilan zugänglich waren, mit MClPBA stets neben polymeren Produkten und Spaltungsprodukten größere Mengen an geöffneten Produkten unter Bildung der entsprechenden β - Hydroxyester anfielen, die massenspektrometrisch identifiziert werden konnten.
So war nur das 3-TMS-1.2-epoxypropan (28) auf diese Art in präparativ brauchbarer Menge darzustellen.

25-27 28-30

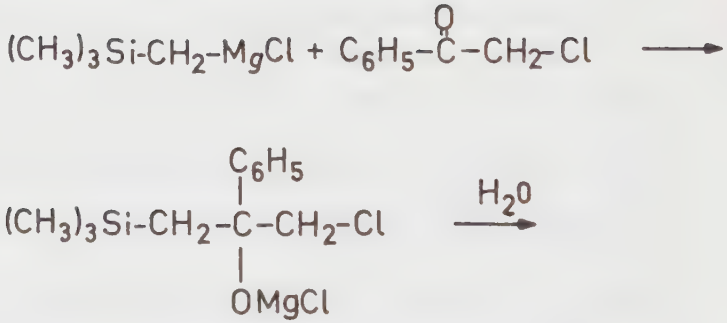
	R	
25	H	28
26	CH_3	29
27	C_6H_5	30

Die gleiche Problematik beschrieben Bažant und Matousek[38] und Tsuruta[67] bei der Epoxidierung von Allyltrimethylsilan (25) mit Perphthalsäure, denen es nicht gelang das Epoxid zu isolieren.

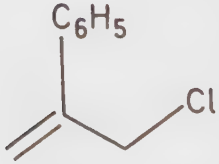
Offensichtlich erfahren Allylsilane, bei denen die TMS-gruppe β- ständig zur Doppelbindung ist, durch den resultierenden starken +I-Effekt eine so große Reaktivität, daß auch das gebildete Epoxid als elektronenreiches System durch die vorhandene m-Chlorbenzoesäre sehr leicht elektrophil unter Ringöffnung angegriffen wird. Versuche, die Säure in gepufferten Systemen mit Na_2HPO_4 oder K_2CO_3 analog den Arbeiten von Emmons und Pagano[39] abzufangen, führten nicht zu einer Steigerung der Ausbeute.

Auch die in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten über erfolgreiche Epoxidierungen vornehmlich von Allylalkoholen mit tertiären Hydroperoxiden unter Katalyse von $Mo(CO)_6$ und $VO(acac)_2$[40-42] konnten wir nicht mit Erfolg zur Epoxidierung von Allylsilanen übertragen.

Erstaunlicherweise kann auch die elektronegative Phenylgruppe im noch nicht beschriebenen 2-Phenyl-3-TMS-1-propen (27) das in der Literatur als β - Effekt[27] bezeichnete Phänomen nicht überkompensieren. Ob elektronenziehende Substituenten am Benzolkern einen entscheidenden Einfluß ausüben, haben wir in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.



31

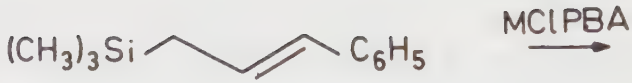


32

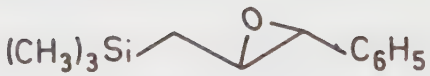
Das zur Darstellung von 27 benötigte α - Chlormethylstyrol (32) stellten wir nicht nach dem über mehrere Stufen in einer schlechten Gesamtausbeute veröffentlichten Verfahren von Hatch und Patton[43] dar, sondern erhielten 27 in ausgezeichneter Gesamtausbeute durch sauer katalysierte Peterson - Eliminierung aus dem entsprechenden 1-Chlor--2-phenyl-3-TMS-2-propanol (31).

Ob neben der rein elektronischen Aktivierung der Allylsilane bzw, der Epoxide auch sterische Effekte bei der Umsetzung mit MClPBA eine Rolle spielen, sollte die Einführung einer großen Gruppe am terminalen Kohlenstoffatom eines Allylsilans zeigen.

Das aus Cinnamylchlorid und Trimethylchlorsilan unter Grignardierung ohne Allylverschiebung leicht zugängliche 1-Phenyl-3-TMS-1-propen (33) setzten wir mit MClPBA in Methylenchlorid bei 0°C um und erhielten in fast 70 proz. Ausbeute das noch unbekannte trans - 1-Phenyl-3-TMS-1.2--epoxypropan (34) als farblose, gut destillierbare Flüssigkeit, dessen Struktur elementaranalytisch, massenspektrometrisch IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestätigt wurde.



33



34

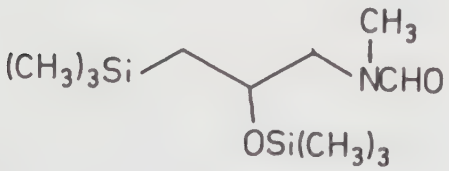
Man sieht, daß tatsächlich bei großen Resten am terminalen Kohlenstoffatom eine Öffnung des Epoxidringes erschwert wird und man so die Reaktion auf der Stufe des Epoxids anhalten kann.

2. Umsetzung mit N-Methyl-N-TMS-formamid

Bei der Umsetzung der Allylepoxide 28 und 34 mit N-Methyl-N-TMS-formamid unter Katalyse von NaOTMS fiel in ca.50 proz. Ausbeute ein einheitliches Produkt der Massenzahl m/e = 261

als gut destillierbare Flüssigkeit an, wohingegen das Phenylderivat 34 auch bei langen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen keine Neigung zur Reaktion zeigte, so daß aus sterischen Gründen ein Angriff beim unsubstituierten Epoxid 28 auf das terminale Kohlenstoffatom anzunehmen ist.

Elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR- und ^{1}H-NMR - spektroskopisch konnte die Struktur von 35 als das N-Methyl-N-(2-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid (35) weiter erhärtet werden.

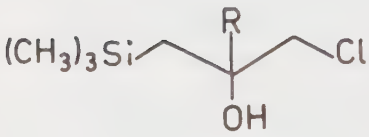


35

3. Synthese von γ-TMS-propanalen

Nachdem die Epoxidierung der Olefine 25 - 27 mit MClPBA nur sehr unbefriedigende Ergebnisse lieferte, versuchten wir das 2-Methyl-3-TMS-1.2-epoxypropan (29) und das 2-Phenyl-

-3-TMS-1.2-epoxypropan (30) nach dem Verfahren von Sadykh-Zade und Petrov[44,45] durch Dehydrohalogenierung der entsprechenden Chlorhydrine 31 und 36 darzustellen.



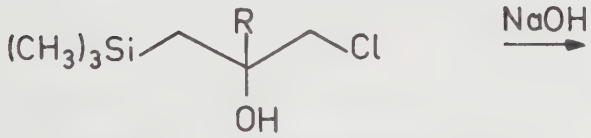
31, 36

	R
36	CH_3
31	C_6H_5

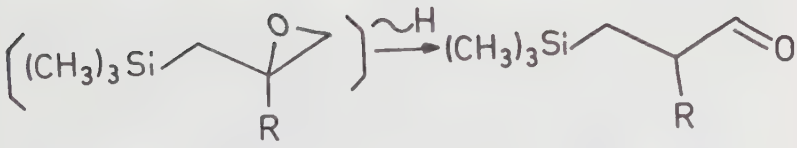
Das 1-Chlor-2-methyl-3-TMS-2-propanol (36) und das 1-Chlor-2-phenyl-3-TMS-2-propanol (31), vergl. S. , gewannen wir in guten Ausbeuten durch Addition von Siliconeopentylmagnesiumchlorid an Chloraceton bzw. Phenacylchlorid.

Es stellte sich heraus, daß mit $Ca(OH)_2$ als Base in absol. Ether entgegen den Angaben der Autoren keine Reaktion zum gewünschten Epoxid eintrat. Auch mit NaOH konnten wir weder in heterogener noch in homogener Lösung entgegen den Angaben der Verfasser die Epoxide fassen, sondern erhielten in guten Ausbeuten stets aus 36 das 2-Methyl-3-TMS-

-propanal (37) und aus 31 das 2-Phenyl-3-TMS-propanal (38) als Umlagerungsprodukte, die durch Wanderung eines Hydridiones über die Epoxide 29 und 30 als unbeständige Zwischenstufe entstehen können.



31.36

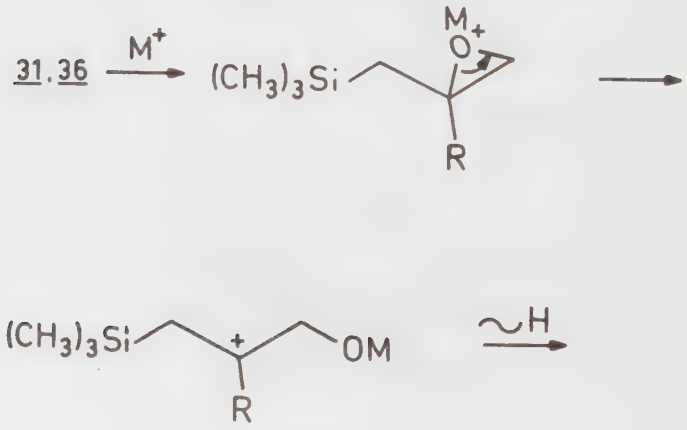


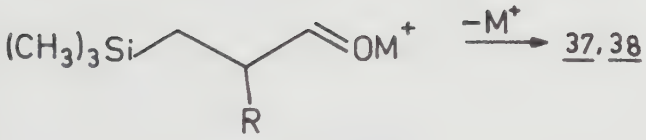
29, 30 37.38

	R
36, 29, 37	CH_3
31, 30, 38	C_6H_5

Auch Hudrlik und Withers[46] erhielten bei der versuchten Darstellung der Allylepoxide 29 und 30 als Vorläufer für Allylalkohole durch Dehydrohalogenierung mit Alkalihydriden nicht die erwarteten Epoxide, sondern isolierten ebenfalls die umgelagerten Aldehyde. Vergleich der IR- und ^{1}H-NMR--spektroskopischen Daten der Aldehyde 37 und 38 brachte gute Übereinstimmung mit den von Hudrlik und Withers veröffentlichten Werten.

Auch hier spielt der Einfluß der TMS-gruppe β-ständig zum Epoxidring wohl die entscheidende Rolle, wobei nach Hudrlik und Withers[46] die treibende Kraft für die Umlagerung wohl in der guten Stabilisierung des intermediär auftretenden Carbeniumiones β-ständig zur TMS-gruppe zu suchen ist.





Der oben formulierte Mechanismus von Hudrlik und Withers scheint jedoch insofern etwas erstaunlich zu sein, als unter basischen Bedingungen eine elektrophil katalysierte Umlagerung mit Lewis - Säuren, die bei Epoxiden an sich nicht ungewöhnlich ist[47] , unter diesen Reaktionsbedingungen nicht angenommen werden kann.

Wahrscheinlich sind Allylepoxide in bezug auf Basen jedoch schon so reaktiv, daß es gar keines Katalysators bedarf, der den Epoxidring entsprechend aktivieren muß.

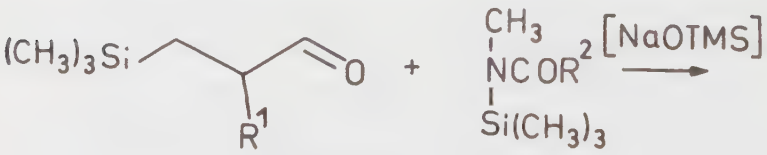
4. Umsetzung mit N-Methyl-N-TMS-carbonsäureamiden

Durch die im vorigen Kapitel beschriebene Umlagerung der TMS-allylepoxide hatte man einen präparativ guten Zugang zu 3-TMS-propanalen, die wir analog den Arbeiten von Birkofer und Dickopp[48,49] mit N-Methyl-N-TMS-carbonsäuren

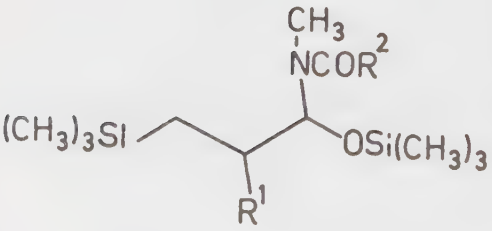
umzusetzen versuchten.

Neben den Aldehyden 37 und 38 brachten wir auch den 3-TMS-propionaldehyd (39) zur Reaktion, der in befriedigender Ausbeute durch reduktive Silylierung von Acrolein mit anschließender saurer Hydrolyse des entstandenen Silylenolethers nach dem Verfahren von Picard et al.[50] erhältlich war.

Die N-Methyl-N-(1-TMSO-3-TMS-propyl)-carbonsäureamide 40 - 43 fielen erwartungsgemäß in guten Ausbeuten als farblose destillierbare Öle an, deren Struktur elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR-u.^{1}H-NMR - spektroskopisch eindeutig identifiziert werden konnte.



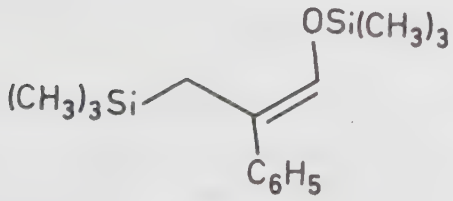
37 - 39 9, 10



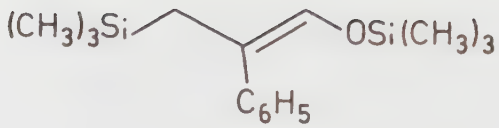
40 - 44 G1.6

	R^1	R^2	
40	H	H	N-Methyl-N-(1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid
41	CH_3	H	N-Methyl-N-(2-methyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid
42	CH_3	CH_3	N-Methyl-N-(2-methyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-acetamid
43	C_6H_5	H	N-Methyl-N-(2-phenyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid
44	C_6H_5	CH_3	N-Methyl-N-(2-phenyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-acetamid

Bei der Umsetzung von 38 mit 10 erhielten wir neben geringen Mengen 44, das massenspektrometrisch identifiziert wurde, in etwa 60 proz. Ausbeute ein ca. 20:80 Isomerengemisch des 2-Phenyl-1-TMSO-3-TMS-1-propens (45a u. 45b), dessen Struktur neben Elementarananlyse und Massenspektrometrie vor allem durch ^{1}H-NMR - u. ^{13}C-NMR - Spektroskopie als 20:80 Gemisch zugunsten der E-Konfiguration aufgeklärt werden konnte.



E 45b



Z 45a

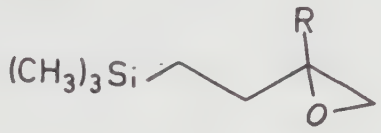
Entscheidend für die Zuordnung waren die von Stang und Mangum[52] und von Rasmussen[53] gefundenen Werte für das analoge 2-Phenyl-1-TMSO-1-propen, wo in beiden Fällen die Absorption sowohl der Methylgruppe als auch des vinylischen Protons bei der E - Konfiguration im Vergleich zum Z - Isomeren bei tieferer Feldstärke erscheint.

Durch Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung durch Enolisierung und Angriff des recht großen Acetamidmoleküls ist hier die Bildung des Silylethers 45 gegenüber der Adduktbildung zu 44 offensichtlich begünstigt, während bei der Umsetzung von 38 mit dem recht kleinen N-Methyl-formamidanion als Nucleophil das Addukt 43 in etwa 40 proz. Ausbeute anfiel.

Die N-Methyl-N-(1-TMSO-3-TMS-propyl)-carbonsäureamide 40 - 43 sind gegen Feuchtigkeit relativ **stabil** , zerfallen allerdings sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung als Halbamidalabkömmlinge erwartungsgemäß recht schnell in die Ausgangsverbindungen.

IV. Reaktionen der γ,δ -TMS-epoxide

Nachdem der Einfluß der TMS-gruppe α - bzw. β -ständig zum Epoxidring interessante Ergebnisse in bezug auf die Stabilität und die Ringöffung der entsprechenden Epoxide gezeigt hatte, wandten wir uns der Klasse der γ,δ -TMS--epoxide vom allgemeinen Typ

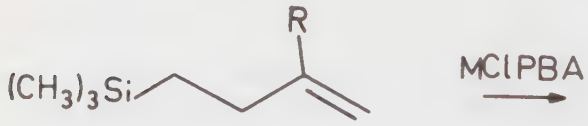


zu und erwarteten durch die Entfernung des Siliciumatoms vom Reaktionszentrum durch zwei Methylengruppen eine mehr oder weniger große Analogie zur Kohlenstoffchemie. Da ein Angriff wegen des großen TMS-ethyl-restes ohnehin aus sterischen Gründen auf das terminale Kohlenstoffatom erfolgen sollte, brachten wir nur solche Epoxide zur Reaktion, die am C-2-Atom substituiert sind und somit als symmetrische Verbindungen keine cis/trans - Isomerie zeigen können.

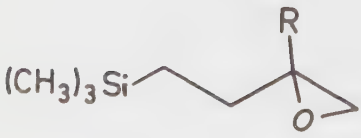
1. Synthese von γ,δ-TMS-epoxiden

Beim Studium der Literatur von 2-substituierten-4-TMS--1.2-epoxybutanen stellte sich heraus, daß lediglich das unsubstituierte 4-TMS-1.2-epoxybutan (49) beschrieben war[38,54].

Da bei der Epoxidierung der Vinylsilane mit MClPBA gute Ergebnisse erzielt wurden, sollte auch die Synthese der γ,δ-TMS-epoxide nach Gl.7 durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine in guten Ausbeuten gelingen, wobei die Olefine durch Umsetzung von Siliconeopentylmagnesiumchlorid mit den entsprechenden Halogenolefinen zugänglich sein sollten.



46-48



49-51

	R	
46	H	49
47	CH_3	50
48	C_6H_5	51

Gl.7

Auf diese Weise war das 4-TMS-1-buten (46) durch Umsetzung von Siliconeopentylmagnesiumchlorid mit Allylbromid nach der Vorschrift von Hauser und Hance[36] leicht zugänglich.

Das 2-Methyl-4-TMS-1-buten (47) stellten wir ebenfalls in befriedigender Ausbeute durch Reaktion von Siliconeopentylmagnesiumchlorid mit 3-Chlor-2-methyl-1-propen nach Mironov[55] dar.

Bei der Synthese des noch nicht beschriebenen 2-Phenyl--4-TMS-1-buten (48) machten wir uns die in Teil III.1. erwähnte bequeme Synthese von α - Chlormethylstyrol zunutze und setzten dies in fast 80 proz. Ausbeute mit Siliconeopentylmagnesiumchlorid in THF zum gewünschten 2-Phenyl--4-TMS-1-buten (48) um.

Die Epoxidierung von 46 und 47 verlief glatt in beiden Fällen mit Ausbeuten von ca. 80 proz. zum gewünschten 4-TMS-1.2-epoxybutan (49) und zum noch unbekannten 2-Methyl--4-TMS-1.2-epoxybutan (50).

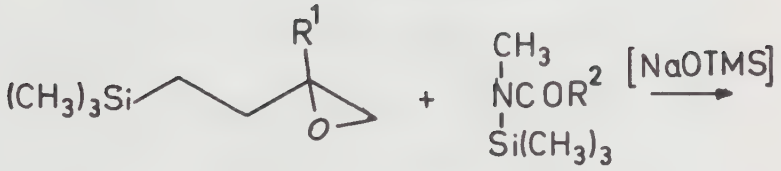
Die Abtrennung der bei der Reaktion entstehenden m-Chlorbenzoesäure erfolgte wie üblich durch Schütteln mit 5 proz. Natronlauge. Bei der Synthese von 2-Phenyl-4-TMS-1.2-epoxybutan (51) entstand jedoch nach der wäßrigen Aufarbeitung mit Natronlauge stets in geringer Menge neben 51 auch der umgelagerte Aldehyd, der sowohl ^{1}H-NMR -spektroskopisch als auch durch das Auftreten der Carbonylbande im IR -

Spektrum identifiziert wurde. Zur Darstellung des reinen Epoxids 51 wurde 48 in absol. Benzol mit der äquimolaren Menge MClPBA in absol. Benzol umgesetzt und die bei der Reaktion entstandene m-Chlorbezoesäure durch mehrmaliges Waschen mit Hexan abgetrennt.

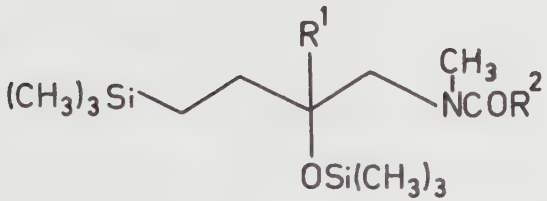
Offensichtlich erfährt 51 durch Einführung der Phenylgruppe in bezug auf Basen eine recht große Umlagerungsgeschwindigkeit, die mit der Reaktivität der Allylepoxide in basischer Lösung und deren Mechanismus durchaus vergleichbar ist.

2. Umsetzung mit N-Methyl-N-TMS-Carbonsäureamiden

Die erhaltenen 2-substituierten Epoxide 49 - 51 setzten wir nun sowohl mit N-Methyl-N-TMS-formamid als auch mit N-Methyl-N-TMS-acetamid unter Katalyse von NaOTMS nach Gl.8 um und erhielten erwartungsgemäß in allen Fällen einheitliche Produkte, die nur durch normale Ringöffung am sterisch günstigeren terminalen Kohlenstoffatom entstehen können. Die Additionsverbindungen 52 - 56 sind farblose, destillierbare Öle und als β-TMS-derivate gegen Säuren und Basen unempfindlicher als die entsprechenden Carbonsäureaddukte der 3-TMS-propanale.



49 - 51 9, 10



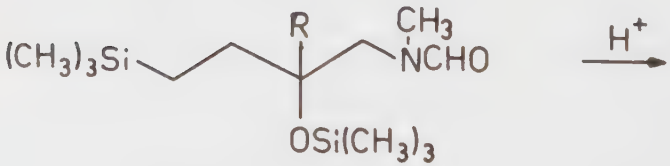
52 - 56

Gl.8

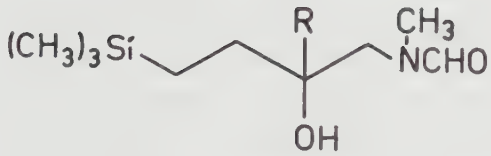
	R^1	R^2	
52	H	H	N-Methyl-N-(2-TMSO-4-TMS-butyl)-formamid
53	H	CH_3	N-Methyl-N-(2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid
54	CH_3	CH_3	N-Methyl-N-(2-methyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid
55	C_6H_5	H	N-Methyl-N-(2-phenyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-formamid
56	C_6H_5	CH_3	N-Methyl-N-(2-phenyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid

Die Struktur der Additionsverbindungen 52 - 56 wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR- und ^{1}H-NMR--spektroskopisch erhärtet.

Da jedoch infolge der Amid-Rotationshemmung in Zusammenhang mit dem Auftreten von prochiralen Gruppen die Protonenresonanzspektren eine einfache Analyse nicht zulassen, entsilylierten wir die Verbindungen 52 und 55 , um die entsprechenden Hydroxyderivate zu erhalten, die u.U. spektroskopisch weitere Aufschlüsse für die Struktur ergeben, da aus 52 ein sekundärer und aus 55 ein tertiärer Alkohol entstehen sollte.



52, 55



57, 58

	R	
52	H	57
55	C_6H_5	58

Wir erhielten das N-Methyl-N-(2-hydroxy-4-TMS-butyl)-formamid (57) durch Erwärmen in absol. Methanol als zähflüssiges Öl, welches im Kühlschrank langsam erstarrte.

Das N-Methyl-N-(2-hydroxy-2-phenyl-4-TMS-butyl)-formamid (58) fiel durch Rühren mit 10 proz. Salzsäure nach Umkristallisation aus Petrolether in Form von farblosen, feinkristallinen Nädelchen vom Schm. 89°C an.

Die Hydroxyverbindungen 57 und 58 wurden elementaranalytisch und massenspektrometrisch identifiziert.

Die IR - Spektren von 57 und 58 zeigen in beiden Fällen die starke OH-Absorption im Bereich von 3200 - 3500 cm^{-1}: Darüberhinaus zeigt 57 bei 1080 cm^{-1} die typische Bande für sekundäre Alkohole, wodurch ein weiterer Beweis für die nor-

male Ringöffnung am unsubstituierten Kohlenstoffatom gegeben ist.

Da die Hydroxygruppe von 57 an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, versuchten wir weiterhin durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie eine mögliche Kopplung mit dem α ständigen Proton zum Dublett durch Aufnahme in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln zu erhalten, wodurch wiederum ein guter Beweis für die normale Ringöffnung gegeben wäre.

Es zeigte sich jedoch, daß weder in C_6D_6 noch in CCl_4 oder DMSO eine Kopplung des Hydroxyprotons zu erkennen war. Wahrscheinlich spielen Assoziationsprozesse infolge Wasserstoffbrückenbindung eine Rolle, so daß das Hydroxylproton bei δ = 4.7 ppm als Singulett identifizierbar war.

Bei der Analyse des ^{1}H-NMR - Spektrums von 58, welches als Derivat eines tertiären Alkohols eigentlich ein recht einfaches Aufspaltungsmuster zeigen sollte, stießen wir zunächst auf recht ungewöhliche Ergebnisse. Für die der Formamidgruppe benachbarte Methylengruppe und das Hydroxylproton erschienen im Bereich von δ = 2.75 bis 3.42 nicht weniger als 8 Peaks mit einer Gesamtintegration von 3 Protonen. Durch Zugabe von D_2O konnten die OH-Absorptionen als Singuletts bei δ = 2.75 und 3.42 identifiziert werden.

Offenbar ist in beiden Rotameren die OH-Gruppe so unterschiedlich assoziiert, daß diese erstaunlichen Differenzen

von fast einem ppm auftreten können. Ähnliches Verhalten zeigen auch die beiden Methylenprotonen, die durch das Auftreten der Rotationsisomerie jeweils zwei verschiedene Aufspaltungsmuster ergeben. So erzeugt die eine Methylengruppe bei δ = 3.66 ein AB-System mit J = 14 Hz und das andere Isomere ein Dublett mit J = 4 Hz

Durch Vergleich der Intensitäten konnten wir das Hydoxylproton bei δ = 2.75 der Methylengruppe bei δ = 3.5 und entsprechend das Hydroxylproton bei δ = 3.42 der Methylengruppe bei δ = 3.66 zuordnen.

Interessanterweise führt die Rotamerenbildung sogar zu einer wenn auch schwachen Aufspaltung der TMS-gruppe, was auf eine behinderte Rotation der an sich frei beweglichen TMS-gruppe hindeutet und die starke Assoziationskraft solcher β - Hydroxyamide untermauert.

Diese Aufspaltung der TMS-gruppe trat jedoch nicht nur bei dem Hydroxyderivat 58 auf, sondern man beobachtete auch bei den beiden Siloxyverbindungen 55 und 56 - also den phenylsubstituierten Verbindungen - eine bemerkenswerte Aufspaltung sowohl der TMS- als auch der TMSO-gruppierung. Da dieses Phänomen ausschließlich auf die Phenylderivate beschränkt ist, wird die Rotation der TMS-gruppe offensichtlich durch die Phenylgruppe behindert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle angegebenen Schmelz - u. Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Apparat SMP - 20 der Firma Büchi, Flawil, bestimmt.

Die elementaranalytischen Bestimmungen führte das Laboratorium A. Bernhardt, 5251 Elbach, durch.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Hewlett - Packard, Böblingen, Typ 5710 A durchgeführt. Als stationäre Phase dienten eine 2 m lange Glassäule , Ø 2mm, gepackt mit 5% SE 52 oder 5% NPGS auf Chromosorb W AW - DMCS, 80-100 mesh, und eine Testsäule der Firma Hewlett - Packard, 50 cm lang, belegt mit 10% UCCW auf W AW - DMCS, 80-100 mesh.

Die ^{1}H-NMR - Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: A-60 A der Firma Varian, WP - 80 der Firma Bruker und XL - 100 der Firma Varian.

Für die massenspektrometrischen Analysen stand ein Gerät der Firma Varian MAT, CH-5, gekoppelt mit einem Gaschromatographen, Modell 5750 der Firma Hewlett - Packard, mit einer 2 m langen Glassäule, Ø 2 mm, zur Verfügung.

Die IR - Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer der Firma Perkin - Elmer, Typ 521, gemessen.

Zur Beschreibung der ^{1}H-NMR - Spektren werden folgende Abkürzungen verwandt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett und J = Kopplungskonstante. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan.

1. Darstellung der N-Methyl-N-TMS-carbonsäureamide 9 u. 10

N-Methyl-N-TMS-formamid (9) und N-Methyl-N-TMS-acetamid (10) wurden nach dem Verfahren von Birkofer und Dickopp[47] durch Silylierung der entsprechenden Carbonsäureamide mit Trimethylchlorsilan / Triethylamin in absol. Benzol gewonnen.

2.a trans-1-N-Methylformamido-2-TMSO-cyclohexan (1)

9.8 g (0.1 mol) Cyclohexenoxid wurden mit der äquimolaren Menge N-Methyl-N-TMS-formamid unter Zusatz von 1Mol % NaOTMS 48 h unter Rückfluß erhitzt.
Bei der anschließenden Destillation kam 1 als zähflüssiges Öl vom Sdp. 70-72°C/0.1 mm über, welches im Kühlschrank langsam erstarrte.

Ausb. 12.8 g (56 %); n_D^{22} 1.4671 .

IR (Film): 1670 (C=O), 1250 ($Si(CH_3)_3$), 1090cm^{-1}(Si-O-C).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.8(s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.1-2.1(m; 8H), 2.75 u. 2.89(s; 3H, CH_3-N), 3.0-3.7 m; 2H, CH), 8.1(s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%)= 229(0.01; $M^{+\cdot}$), 214(0.1; $(M-15)^+$), 170(71; $(M-CHONHCH_3)^+$), 73(100; $\overset{+}{S}i(CH_3)_3$).

$C_{11}H_{23}NO_2Si$ (229.4)	Ber.	C	57.59	H	10.11	N	6.11	Si	12.24
	Gef.	C	57.55	H	10.12	N	6.20	Si	12.18
			57.60		10.16		6.20		12.31

b) trans-2-Methylamino-cyclohexanol (2)

5 g (21 mmol) 1 wurden mit 15 ml 30 proz. Natronlauge 3 h bei 90°C gerührt. Anschließend extrahierte man die org. Phase mit wenig Chloroform, das nach Waschen und Trocknen über Natriumsulfat i.Vak. abgezogen wurde.
Zurück blieben 2 g (74 %) 2 als sirupöses Öl.
Gaschromatographische Untersuchung mit einer authentischen Probe[20] ergab keine Differenz der Retentionszeit.
Zur Darstellung des Hydrochlorids 2a neutralisierte man mit verd. Salzsäure, ließ das überschüssige Wasser verdampfen und kristallisierte das zähflüssige Hydrochlorid 2a aus wenig Aceton / Methanol um. Es schied sich 2a in Form von weißen Nädelchen vom Schmp. 113-114°C ab. (Lit. 114-115°C). Mischschmelzpunkt mit authentischem 2a [20] zeigte keine Depression.

c) trans-2-N-Methylformamido-cyclohexanol-1 (3)

6.5 g (30 mmol) 1 erhitzte man über Nacht in 50 ml absol. Methanol unter Rückfluß, zog das Methanol i.Vak. ab

und kristallisierte den Rückstand aus Hexan / Aceton 9:1 um. 3 fiel in 85 proz. Ausbeute als farblose Nädelchen vom Schmp. 79-80°C an.

IR (KBr): 3200-3600 (OH), 1660 cm^{-1} (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.0-2.4 (m; 8H), 2.8 u. 2.95 (s; 3H, CH_3)
3.3-4.3 (m; 3H, CH,OH), 8.1 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%)= 157 (2.5; $M^{+\cdot}$), 98 (100;$(M - CH_3NHCH_3CHO)^{+\cdot}$)

$C_8H_{15}NO_2$ (157.21) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91
Gef. C 61.01 H 9.64 N 8.88

3. Darstellung der α,β-TMS-epoxide 4-8, 23

a) TMS-epoxyethan (4)

4 gewannen wir in 80 proz. Ausbeute durch Epoxidierung von TMS-ethylen, das nach Ottolenghi et al.[56] gut zugänglich war, analog dem Verfahren von Chow[57] mit MClPBA in Methylenchlorid.

b) cis/trans-1-TMS-1.2-epoxypropan (5a u. 5b)

5a u. 5b stellten wir in 75 proz. Ausbeute analog den

Arbeiten von Bassindal[58] durch Epoxidierung des nach Seyferth[59] erhaltenen 1-TMS-1-propen dar.

c) trans-1-TMS-2-phenyl-epoxyethan (6)

6 erhielten wir in guten Ausbeuten nach Eisch u. Galle[8] durch Epoxidierung von trans-β-TMS-styrol, das wir nach Seyferth[60] durch Grignardierung von Cinnamylchlorid und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan darstellten.

d) 2-TMS-1.2-epoxypropan (7)

Durch Epoxidierung des nach Seyferth[59] dargestellten 2-TMS-1-propen erhielten wir 7 in guter Ausbeute nach dem Verfahren von Bassindal[58].

e) 1-TMS-1-phenyl-epoxyethan (8)

Das nach Bai[61] in 50 proz. Ausbeute erhaltene 1-TMS-styrol setzten wir nach Bassindal[58] in guter Ausbeute zum 1-TMS-1-phenyl-epoxyethan (8) um.

f) trans-1.2 -Bis-TMS-epoxyethan (23)

Wir konnten 23 analog zu Hudrlik et al.[9] durch Epoxidierung von trans-1.2-Bis-TMS-ethan erhalten, das durch Umsetzung von TMS-ethen mit Trimethylchlorsilan und Magnesium nach Dunogués[62] gut zugänglich war.

4. Darstellung der Chlormethylsilylepoxide 21 u. 22

a) Chlormethyl-dimethyl-silyl-epoxyethan (21)

Zu einer Lösung aus 0.1 mol MClPBA in 250 ml Methylenchlorid tropfte man unter Rühren eine äquimolare Menge Chlormethyl-dimethyl-vinylsilan in 3o ml Methylenchlorid, dargestellt durch Umsetzung von Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan mit Vinylmagnesiumbromid in absol. THF [63]

Es wurde 2 Tage gerührt, die Reaktionslösung auf ein Drittel eingeengt und von ausgefallener m-Chlorbenzoesäure abgesaugt. Das Filtrat wurde mit 5 proz. Natronlauge mehrmals geschüttelt und anschließend mit Wasser alkalifrei gewaschen.
Nach Trocknen über Natriumsulfat fraktionierte man über eine 25 cm lange Vigreux Kolonne.

Ausb. 11.8 g (79 %) ; n_D^{22} 1.4570

IR (Film) : 3045 (Epoxid CH), 1240 ($Si(CH_3)_3$), 83o cm^{-1} (Epoxid).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.15 (s; 6H, $SiCH_3$), 2.1-3.0 (m; 3H, $CH-CH_2$), 2.85 (s; 2H, CH_2Cl).

MS (70 eV): m/e(%)= 149 (0.01; $(M - H)^+$), 107 (5.8; $(M - 43)^+$), 101 (100; $(M - CH_2Cl)^+$), 79 (52.5), 59 (96).

$C_5H_{11}ClOSi$ (150.68)

Ber. C 39.86 H 7.36 Cl 23.53 Si 18.64

Gef. C 39.65 H 7.20 Cl 23.70 Si 18.55

b) Bis-(chlormethyl)-methyl-vinylsilan (20)

Zu 139 g (0.8 mol) Bischlormethyl-methyl-chlorsilan in 200 ml absol. THF ließ man eine Grignardlösung aus 107 g (1 mol) Vinylbromid in 400 ml absol. THF so zufließen, daß die Temperatur 50°C nicht überschritt.

Nach Ende der Reaktion wurde noch 1 h bei 50°C weitergerührt und über Nacht stehengelassen.

Man hydrolysierte mit 1500 ml 20proz. Ammoniumchloridlösung, nahm die org. Phase in 300 ml Äther auf und trocknete nach mehrmaligem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat.

Die anschließende Destillation erbrachte 80.5 g (61 %) reines 20 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72-74°C/14 mm; n_D^{20} 1.4763.

IR (Film) : 3050 ($CH=CH_2$), 1400 ($CH=CH_2$), 1250 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.3 (s; 3H, CH_3), 3.0 (s; 4H, CH_2Cl), 5.8-6.5 (m; 3H, $CH=CH_2$).

MS (70 eV) : m/e(%) = 168 (0.01; $M^{+\cdot}$), 119 (100; $(M-CH_2Cl)^+$), 91 (37), 79 (60), 63(37).

$C_5H_{10}Cl_2Si$ (169.12)
Ber. C 35.51 H 5.96 Cl 41.92 Si 16.60
Gef. C 35.42 H 5.94 Cl 41.85 Si 16.75

c) Bis-(chlormethyl)-methyl-silyl-epoxyethan (22)

Zu einer Lösung von 0.2 mol MClPBA in 500 ml Methylenchlorid gaben wir unter Rühren 33 g (0.2 mol) 20 in 50 ml Methylenchlorid und erwärmten die Mischung 48 h unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 21 beschrieben. Wir gewannen 22 als farblose Flüssigkeit in 70 proz. Ausbeute. Sdp. 107-108°C/10 mm; n_D^{20} 1.4895.

IR (Film): 3040 (Epoxid CH), 1250 ($Si(CH_3)_3$), 800 cm^{-1} (Epoxid).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.38 (s; 3H, CH_3), 2.3-3.1 (m; 3H, $CH-CH_2$), 3.15 (s; 4H, CH_2Cl).

MS (70 eV): m/e(%) = 141 (3; $(M - CHOCH_2)^+$), 135 (35; $(M - CH_2Cl)^+$), 95 (71), 79 (89), 41 (100).

$C_5H_{10}Cl_2OSi$ (185.12)

Ber. C 32.44 H 5.44 Cl 38.30 Si 15.12
Gef. C 32.59 H 5.44 Cl 38.18 Si 15.06

5. Allgemeine Darstellung der N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-alkyl)-carbonsäureamide 11 - 13

In einem Rundkölbchen mit Trockenrohr und Rückflußkühler wurden 50 mmol N-Silyl-carbonsäureamid und 50 mmol Silyl-epoxid in Gegenwart von 1 Mol % NaOTMS 48 h bei 90°C erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert.

a) N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-ethyl)-formamid (11)

Ausb. 4.7 g (38%); Sdp. 70-71°C/0.15 mm; n_D^{20} 1.4512.

IR (Film): 1652 (C=O), 1245 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.12 (s; 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.88 u. 3.0 (s; 3H, CH_3N), 3.44-4.0 (m; 3H, $CH-CH_2$), 8.04 u. 8.08 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 247 (2; $M^{+\cdot}$), 232 (9; $(M - CH_3)^+$),

75 (53; $(CH_3)_2SiOH^+$), 73 (100; $Si(CH_3)_3$).

$C_{10}H_{25}NO_2Si_2$ (247.48)

Ber.	C 48.53	H 10.18	N 5.66	Si 22.70
Gef.	C 48.42	H 10.03	N 5.65	Si 22.66
	48.41	10.01	5.79	22.55

b) N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-ethyl)-acetamid (12)

Ausb. 6.8 g (52%); Sdp. 58-59°C/0.2 mm; n_D^{20} 1.4491.

IR (Film): 1630 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.2 (s; 18H, $Si(CH_3)_3$), 2.2 u. 2.25 (s; 3H, CH_3CO), 3.05 u. 3.28 (s; 3H, CH_3N), 3.3-4.2 (m; 3H, $CHCH_2$).

MS (70 eV): m/e(%) = 261 (5.7; $M^{+\cdot}$), 246 (20.2; $(M - CH_3)^+$), 147 (53), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$ (261.51)

Ber.	C 50.52	H 10.40	N 5.36	Si 21.48
Gef.	C 50.60	H 9.92	N 5.36	Si 21.46

c) N-Methyl-N-(1-TMS-2-TMSO-propyl)-formamid (13)

Ausb. 6.2 g (48%); Sdp. 65-67°C/0.2 mm; n_D^{20} 1.4531.

IR (Film): 1660 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.1 u. 0.15 (s; 18H, $Si(CH_3)_3$), 1.18 (d, J=7Hz; 3H, CH_3), 2.6-2.85 (m; 1H, CH-Si), 2.9 u. 3.05 (s; 3H, CH_3N), 4.0-4.5 (m; 1H, CH-OSi), 8.0 u. 8,1 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 261 (0.5; $M^{+\cdot}$), 246 (6.8; $(M - CH_3)^+$), 217 (9.6), 147 (23), 117 ($M - CH_3CHOSi(CH_3)_3^+$), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$ (261.51)

Ber.	C 50.52	H 10.41	N 5.36	Si 21.48
Gef.	C 50.44	H 10.32	N 5.44	Si 21.37
	50.35	10.34	5.53	21.49

d) Versuch zur Darstellung von N-Methyl-N-(1-TMS-2-phenyl-2-TMSO-ethyl)-formamid (14)

Das Reaktionsgemisch zeigte auch bei 130°C nach 48 h kaum Neigung zur Reaktion.
Mit Hilfe der GC/MS - Kopplung konnte jedoch 14 und das Eliminierungsprodukt 15 massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

(14) MS (70 eV): m/e (%) = 308 (2.8; $(M - CH_3)^+$), 217 (16.5), 179 (16.7; $(C_6H_5-\overset{\ddagger}{C}H-OSi(CH_3)_3)$), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

(15) MS (70 eV): m/e (%) = 161 (65; $M^{+\cdot}$), 91 (70; $C_7H_6^+$), 42 (100).

6. N-Methyl-N-(2-hydroxy-1-TMS-ethyl)-acetamid (18)

1 g (3.8 mmol) 12 wurden mit 20 ml 10 proz. Salzsäure 5 h gerührt. Die org. Phase wurde 3 mal mit 30 ml Ether extrahiert, mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.
Umkristallisation aus Petrolether (100-140) lieferte 600 mg (93%) reines 18 vom Schmp. 103°C in Form von leichten, verfilzten Nädelchen.

IR (KBr): 3230 (OH), 1595 (C=O), 1240 ($Si(CH_3)_3$), 1055 cm^{-1} (OH - prim.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.1 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 2.2 (s; 3H, CH_3C), 2.9 u. 3.1 (s; 3H, CH_3N), 3.2-4.0 (m; 4H, $CH-CH_2-OH$).

MS (70 eV): m/e(%) = 189 (3.1; $M^{+\cdot}$), 174 (22.5; $(M - CH_3)^+$), 73 (77.5; $Si(CH_3)_3^+$), 57 (100).

$C_8H_{19}NO_2Si$ (189.33)

Ber.	C 50.75	H 10.16	N 7.40	Si 14.83
Gef.	C 50.68	H 9.88	N 7.29	Si 15.03

7. Darstellung der β,γ-TMS-epoxide 28 u. 34

a) 3-TMS-1.2-epoxypropan (28)

Durch Epoxidierung von Allyltrimethylsilan, das wir nach Bock u. Seidl[64] durch "in situ" - Grignardierung erhielten, gewannen wir 28 in Ausbeuten von etwa 10 Proz..

b) Versuch zur Darstellung von 2-Methyl-3-TMS-1.2-epoxypropan(29)

Durch "in situ" - Grignardierung von 3-Chlor-2-methyl-1-propen mit Magnesium und Trimethylchlorsilan nach Abel u. Rowley[65] stellten wir das 2-Methyl-3-TMS-1-propen (26) in guter Ausbeute dar.

Anschließende Epoxidierung erbrachte jedoch nicht das gewünschte 2-Methyl-3-TMS-1.2-epoxypropan (29), sondern das GC zeigte eine Fülle von Peaks, die auf Grund der langen Retentionszeiten Polymerisationsprodukten oder Ringöffnungsprodukten zuzuordnen waren.

c) Versuch zur Darstellung von 2-Phenyl-3-TMS-1.2-epoxypropan(30)

α) 1-Chlor-2-phenyl-3-TMS-2-propanol (31)

31 stellten wir analog zu Hudrlik et al.[46] nach folgender Vorschrift dar:

Zu einer Grignardlösung aus 61.2 g (0.5 mol) Siliconeopentylchlorid und 12g (0.5 mol) Magnesium in 400 ml absol. Ether wurden unter Eiskühlung 77.2 g (0.5 mol) Phenacylchlorid, gelöst in 400 ml absol. Ether , tropfenweise so zugegeben, daß die Temperatur +5°C nicht überschritt. Man ließ über Nacht rühren und hydrolysierte anschließend mit 400 ml 10 proz. Ammoniumchloridlösung. Nach Waschen der org. Phase und Trocknen über Natriumsulfat konnte nach Ab-

ziehen des Ethers ein für das weitere Arbeiten hinreichend sauberes Produkt erhalten werden; Ausb. ca. 80%.
Bei der Vakuumdestillation kam 31 in reiner Form als farbloses Öl vom Sdp. 80-82°C/0.04 mm über.

β) 3-Chlor-2-phenyl-1-propen (α-Chlormethylstyrol)(32)

50 g (0.2 mol) 31 wurden nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 min auf 80°C erwärmt.
Das entstandene Hexamethyldisiloxan wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.
32 erhielten wir nach Fraktionierung über eine heizbare 20 cm lange Vigreux Kolonne in 85 proz. Ausbeute als farblose, äußerst tränenreizende Flüssigkeit vom Sdp. 83-85°C/4 mm; (Lit. [43] 87-88°C/5 mm).

γ) 2-Phenyl-3-TMS-1-propen (27)

Zu 34.8 g (0.32 mol) Trimethylchlorsilan und 6 g (0.25 mol) Magnesium in 250 ml absol. THF wurden langsam 32 g (0.21 mol) Chlormethylstyrol (32) in 50 ml absol. THF so zugegeben, daß die Mischung gelinde siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 12 h unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch anschließend mit 300 ml eiskalter 5 proz. Natriumbicarbonatlösung vorsichtig hydrolysiert.
Die org. Phase trennte man ab, extrahierte die wäßrige

Phase 3 mal mit 50 ml Ether und wusch die vereinigten org. Phasen 3 mal mit 100 ml Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers gewannen wir 27 g (68%) 27 durch langsame Fraktionierung als farbloses Öl vom Sdp. 74-77°C/4.5 mm; n_D^{25} 1.5100.

IR (Film): 3100 - 3000 (Ar-H, CH_2=C), 1610, 1490 (Ar-H), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ =-0.11 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 2.09 (s; 2H, CH_2), 4.86 u. 5.15 (d, J=2Hz ; 2H, CH_2=C).

MS (70 eV):m/e(%) = 190 (16.7; $M^{+\cdot}$), 175 (9.2; $(M - CH_3)^+$), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{12}H_{18}Si$ (190.36) Ber. C 75.71 H 9.53 Si 14.75
Gef. C 75.64 H 9.52 Si 14.66

δ) Epoxidierung von 2-Phenyl-3-TMS-1-propen (27)

Zu einer Lösung von 9.5 g (50 mmöl) 27 in 50 ml Methylenchlorid tropfte man unter Eiskühlung eine äquimolare Menge MClPBA gelöst in 150 ml Methylenchlorid und ließ die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten wir bei 65-67°C/0.5mm

eine Fraktion sammeln, aus der neben anderen Peaks durch GC/MS - Kopplung die erwartete Silylverbindung mit m/e = 206 und Acetophenon (m/e = 120) nachgewiesen werden konnte. Es gelang jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch 30 rein zu isolieren.

(30) MS (70 eV): m/e(%) = 206 (56.6; $M^{+\cdot}$), 191 (50; $(M - CH_3)^+$), 117 (100).

d) trans-1-Phenyl-3-trimethylsilyl-1.2-epoxypropan (34)

Zu einer Lösung aus 19 g (0.1 mol) trans-1-Phenyl-3-TMS-1-propen (33), das wir nach Roberts u. Kaissi[66] durch Grignardierung von trans-Cinnamylchlorid und Trimethylchlorsilan in 80 proz. Ausbeute erhielten, ließen wir die äquimolare Menge MClPBA in 150 ml Methylenchlorid unter Rühren zutropfen und ließen über Nacht stehen.
Die Aufarbeitung erfolge wie bei 21 beschrieben. Wir erhielten 34 als farblose Flüssigkeit in 70 proz. Ausbeute.

Sdp. 61-63°C/0.2 mm; n_D^{20} 1.5025

IR (Film): 3100 - 3000 (Ar-H, Epoxid), 1240 ($Si(CH_3)_3$), 840 cm^{-1} (Epoxid).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.06 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.4-1.5 (d v. q, J_{AB} = 14 Hz u. J = 6 Hz ; 2H, CH_2), 2.85-3.05 (m; 1H, CH), 3.55 (d; J = 2 Hz, 1H, $CH-C_6H_5$), 7.28 (s br.; 5H, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e(%) = 206 (3.5; $M^{+\cdot}$), 191 (19.8; $(M - CH_3)^+$), 117(297),73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{12}H_{18}OSi$ (206.36)	Ber.	C 69.84	H 8.79	Si 13.61
	Gef.	C 69.68	H 8.66	Si 13.49
		69.74	8.65	13.59

8. N-Methyl-N-(2-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid (35)

3 g (23 mmol) 28 wurden mit 3.3 g (25 mmol) 9 unter Zusatz von 1 Mol% NaOTMS 9 h bei 120°C erhitzt.
Bei der anschließenden Destillation kamen 3 g (5o %) reines 35 als leicht gelb gefärbtes Öl über.

Sdp. 80-81°C/0.2 mm; n_D^{22} 1.4482.

IR (Film): 1670 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.05 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.08 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.85 (d; J = 7 Hz, 2H, CH_2-Si), 2.85 u. 3.0 (s; 3H, CH_3N), 3.01-4.2 (m; 3H, $CH-CH_2N$), 7.9 u. 8.0 (s; 1H,CHO).

MS (70 eV) : m/e = 261 (0.1; $M^{+\cdot}$), 246 (9.6; $(M-CH_3)^+$),
189 (47; $(CH_3)_3SiCH_2CHOSi(CH_3)_3^+$),
147 (36.5), 101 (33.6), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$ (261.51)

Ber.	C 50.52	H 10.41	N 5.36	Si 21.48
Gef.	C 50.71	H 10.35	N 5.27	Si 21.50
	50.65	10.37	5.25	21.40

9. Darstellung der 3-TMS-propanale 37 - 39

a) 2-Methyl-3-TMS-propanal (37)

54.2 (o.3 mol) des nach Sadykh-Zade et al.[44] gut erhältlichen 1-Chlor-2-methyl-3-TMS-2-propanol (36) gelöst in 200 ml Isopropylether wurden mit der äquimolaren Menge KOH in 300 ml Wasser versetzt.

Unter gutem Rühren ließ man die Mischung 15 min. unter Rückfluß sieden und verdünnt anschließend mit 100 ml Wasser. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Fraktionierung über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne erbrachte 35.8 g (83 %) reines 37 als farblose Flüssigkeit.

Sdp. 156-158°C/760 mm, Lit.[46] 60-64°C/25 mm; n_D^{20} 1.4273

IR (Film): 2700 (CHO), 1750 (C=O), 1250 u. 850 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

b) 2-Phenyl-3-TMS-propanal (38)

48.5 g (0.2 mol) 1-Chlor-2-phenyl-3-TMS-2-propanol (31) gelöst in 200 ml Methanol wurden mit der äquimolaren Menge KOH in 250 ml Wasser versetzt und unter Rückfluß 15 min erhitzt.

Man verdünnt mit 100 ml Wasser und extrahierte 3 mal mit 50 ml Ether. Die org.Phase wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abziehen des Ethers wurde i. Vak. destilliert. Wir erhielten 30 g (73 %) eines klaren Öles vom

Sdp. 52-54°C/0.06 mm; n_D^{25} 1.1513.

Lit.[46] : nicht angegeben

IR (Film): 2700 (CHO), 1720 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.13 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.1-1.8 (m; 2H, CH_2), 3.5-3.85 (m; 1H, CH), 7.3-7.8 (m; 5H, C_6H_5), 9.6 (d, J = 2Hz; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 206 (1.3; $M^{+\cdot}$), 191 (7.2; $(M - CH_3)^+$),

177 (19.7; $(M - CHO)^+$), 117 (2o.4), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

c) 3-TMS-propanal (39)

39 erhielten wir in guter Ausbeute durch reduktive Silylierung von Acrolein mit anschließender Hydrolyse des entstandenen 1-TMSO-3-TMS-propens nach dem Verfahren von Picard et al.[50] .

10. Allgemeine Darstellung der N-Methyl-N-(1-TMSO-3-TMS-propyl)-carbonsäureamide 40 - 44

In einem Rundkölbchen versehen mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 50 mmol N-Silyl-carbonsäureamid und 50 mmol Silyl-aldehyd in Gegenwart von 1 Mol % NaOTMS unter Rühren 10 h bei 140°C erhitzt und anschließend das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert.

a) N-Methyl-N-(1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid (40)

Ausb. 8.5 g (65%); Sdp. 75-76°C/0.05 mm; n_D^{20} 1.4478.

IR (KBr): 1650 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.13 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.2-0.5 (m; 2H, CH_2Si), 1.5-2.0 (m; 2H, CH_2N), 2.75 u. 2.82 (s; 3H, CH_3N), 4.8 (t, J = 7 Hz; 1H, CH), 8.01 u. 8.18 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 261 (<0.01; $M^{+\cdot}$), 246 (0,1; $(M - CH_3)^+$), 160 (100; $(CH_3)_3SiCHNCHOCH_3^+$), 73 (95; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$ (261.51)

Ber.	C 50.52	H 10.41	N 5.36	Si 21.48
Gef.	C 50.33	H 10.18	N 5.46	Si 21.25

b) N-Methyl-N-(2-methyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid (41)

Ausb. 8.1 g (59%); Sdp. 82-84°C/0.4 mm; n_D^{20} 1.4460.

IR (Film): 1680 (C=O), 1250 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.75 (d, J = 7 Hz; 2H, CH_2), 1.0 (d, J = 7 Hz; 3H, CH_3C),

2.75 u. 2.76 (s; 3H, CH_3N), 2.8-2.9 (m; 1H, $CHCH_3$), 4.4 (d, J = 8 Hz; CHOSi), 8.15 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 260 (4; $(M - CH_3)^+$), 160 (100; $(CH_3)_3SiCHNCHOCH_3^+$), 73 (67; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{12}H_{29}NO_2Si_2$ (275.53)

Ber.	C 52.31	H 10.61	N 5.08	Si 20.39
Gef.	C 52.20	H 10.41	N 5.05	Si 20.16
	52.38	10.50	5.01	20.31

c) N-Methyl-N-(2-methyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-acetamid (42)

Ausb. 10.3 g(71%); Sdp. 70-71°C/0.3 mm; n_D^{20} 1.4462.

IR (Film): 1640 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.3-1.3 (m; 5H, CH_3-C-CH_2), 2.1 u. 2.17 (s; 3H, CH_3CO), 2.78 u. 2.85 (s; 3H, CH_3N), 5.75 (d, J = 9 Hz; 1H, CHOSi).

MS (70 eV): m/e(%) = 289 (1.5; $(M - CH_3)^+$), 174 (100; $(CH_3)_3SiOCHNCH_3COCH_3^+$), 132 (39.4; $(CH_3)_3SiCHNHCH_3^+$), 73 (66.7; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{13}H_{31}NO_2Si_2$ (289.57)

Ber.	C 53.92	H 10.79	N 4.84	Si 19.40
Gef.	C 53.86	H 10.59	N 4.77	Si 19.25

d) N-Methyl-N-(2-phenyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-formamid (43)

Ausb. 7.6 g (45%); Sdp. 106-108°C/0.03 mm

IR (Film): 1670 (C=O), 1245 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.25 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.2 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.5-1.5 (m; 2H, CH_2Si), 2.7-3.35 (m; 4H, $CH-NCH_3$), 4.95 u. 5.0 (d, J = 9 Hz; 1H, CHOSi), 7.1-7.6 (m; 5H, C_6H_5), 8.15 u. 8.2 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 322 (1.2; $(M - CH_3)^+$), 160 (100; $(CH_3)_3SiOCHNCH_3CHO^+$), 73 (50.6; $(CH_3)_3Si^+$), 42 (19.2).

$C_{17}H_{31}NO_2Si_2$ (337.88)

Ber.	C 60.43	H 9.25	N 4.16	Si 16.62
Gef.	C 60.34	H 9.01	N 4.03	Si 16.82

e) N-Methyl-N-(2-phenyl-1-TMSO-3-TMS-propyl)-acetamid (44)

Aus der Reaktionsmischung konnten wir bei ca. 100°C/0.01mm eine Fraktion sammeln (10%), deren Hauptkomponente durch GC/MS - Kopplung als das Acetamid 44 identifiziert werden konnte. Es gelang nicht, 44 analysenrein darzustellen.

(44) MS (70 eV): m/e(%) = 351 (0.1; $M^{+\cdot}$), 336 (1; $(M-CH_3)^+$), 174 (100; $(CH_3)_3SiOCHNCH_3CHO^+$), 132 (80; $(174 - CH_2CO)^+$), 73 (73; $(Si(CH_3)_3^+$).

f) 2-Phenyl-1-TMSO-3-TMS-1-propen (45a u. 45b)

Neben wenig 44 erhielten wir in ca. 60 proz. Ausbeute ein Z/E - Gemisch des Enoxysilans 45 im Verhältnis 20:80.

Sdp. 76-78°C/0.1 mm; n_D^{20} 1.4976.

IR (Film): 1630 (C=C), 1250 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.1 u. -0.15 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.24 u. 0.14 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 1.7 (d, J = 1.3 Hz; Z) u. 1.95 (d, J = 1 Hz; E) zus. 2H, CH_2.

6.23 u. 6.53 (t, J = 1 Hz, (Z); t, J = 1 Hz, (E); zus. 1H, CH), 7.1-7.6 (m; 5H, C_6H_5).

(45a (Z)): MS (70 eV): m/e(%) = 278 (22.6; $M^{+\cdot}$), 205 (10; $(M - 73)^+$), 191 (22.6; $(M - CH_2Si(CH_3)_3)^+$), 147 (19.4), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$), 45 (13).

(45b (E)): MS (70 eV): m/e(%) = 278 (30.9 ; $M^{+\cdot}$), 205 (9), 190 (7.2), 175 (5.4), 147 (16.4), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$), 45 (18).

$C_{15}H_{26}OSi_2$ (278.54) Ber. C 64.68 H 9.41 Si 20.17
Gef. C 64.62 H 9.18 Si 20.08

11. Darstellung der γ,δ-TMS-epoxide 49 - 51

a) 4-TMS-1.2-epoxybutan (49)

Durch Epoxidierung von 4-TMS-1-buten (46), das nach Hauser u. Hance[36] dargestellt wurde, fiel in einer Ausbeute von 78 % das 4-TMS-1.2-epoxybutan (49) analog zu Bažant[38] an.

b) 2-Methyl-4-TMS-1.2-epoxybutan (50)

Zu einer Lösung von 14.2 g (0.1 mol) 2-Methyl-4-TMS-1-buten (47), dargestellt in 60 proz. Ausbeute durch Umsetzung von Siliconeopentylmagnesiumchlorid mit 3-Chlor-2-methyl-1-propen, ließ man unter Eiskühlung langsam die äquimolare Menge MClPBA in 150 ml Methylenchlorid zutropfen. Nach 2 h war die Reaktion beendet und nach Absaugen vom entstandenen Niederschlag und der üblichen Aufarbeitung erhielten wir 11.8 g (75%) reines 50 vom Sdp. 103°C/98 mm als farblose Flüssigkeit ; n_D^{20} 1.4252.

IR (Film): 1240 ($Si(CH_3)_3$), 850 cm^{-1} (Epoxid).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $(CH_3)_3Si$), 0.25-0.75 (m; 2H, CH_2Si), 1.0-1.75 (m; 2H, CH_2C), 1.33 (s; 3H, CH_3), 2.85 (s; br., 2H, CH_2 Epoxid).

MS (70 eV): m/e(%) = 158 (3; $M^{+\cdot}$), 143 (34.2; $(M - CH_3)^+$), 75 (80.3), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_8H_{18}OSi$ (158.32)	Ber.	C 60.69	H 11.46	Si 17.74
	Gef.	C 60.54	H 11.23	Si 17.81

c) 2-Phenyl-4-TMS-1.2-epoxybutan (51)

α) 2-Phenyl-4-TMS-1-buten (48)

Zu einer Grignardlösung aus 34.0 g (0.28 mol) Siliconeopentylchlorid und 6 g (0.25 mol) Magnesium in 200 ml absol. THF wurden unter Rückfluß langsam 30.5 g (0.2 mol) Chlormethylstyrol (32) gelöst in 50 ml absol. THF getropft und anschließend 24 h unter gelindem Rückfluß erwärmt. Man hydrolysierte mit 300 ml 10 proz. Ammoniumchloridlösung und trennte die org. Phase ab.
Die wäßrige Phase wurde noch 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen 3 mal mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurden 31.2 g (76.5 %) reines 48 vom Sdp. 46°C/0.15 mm als farbloses Öl erhalten; n_D^{20} 1.508.

IR (Film): 3100 - 3000 (C=C), 1240 ($Si(CH_3)_3$), 900 - 840 cm^{-1} (C=C).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.5-0.9 (m; CH_2Si), 2.35-2.75 (m; 2H, CH_2C), 5.1-5.4 (m; 2H, CH_2 vinyl), 7.2-7.7 (m; 5H, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e(%) = 204 (10.9; $M^{+\cdot}$), 189 (18.2; $(M - CH_3)^+$), 135 (23.6), 73 (100; $Si(CH_3)_3^+$).

$C_{13}H_{20}Si$ (204.26) Ber. C 76.44 H 9.87 Si 13.75
Gef. C 76.20 H 9.61 Si 13.72

β) Epoxidierung von 2-Phenyl-4-TMS-1-buten (48)

Eine Lösung von 10.2 g (50 mmol) 48 in 50 ml absol. Benzol ließ man langsam unter Eiskühlung zu einer äquimolaren Lösung von MClPBA in 150 ml absol. Benzol tropfen. Nach beendeter Reaktion rührte man noch etwa 1 h weiter und engte die Reaktionsmischung auf 1/3 ein. Die ausgefallene m-Chlorbenzoesäure wurde abgenutscht und das Filtrat i.Vak. weiter eingeengt. Die zurückgebliebene Suspension wurde mit trockenem Hexan mehrmals extrahiert und nach Abziehen der flüchtigen Anteile mit Hilfe einer Kugelrohr-

destillation bei 0.05 mm fraktioniert.
Man erhielt 8 g (72%) 2-Phenyl-4-TMS-1.2-epoxybutan (51) bei 60-65°C als farbloses Öl; n_D^{20} 1.4991.

IR (Film): 1240 ($Si(CH_3)_3$), 860 cm^{-1} (Epoxid).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.4-0.8 (m; 2H, CH_2Si), 1.6-2.5 (m; 2H, CH_2C), 2.97 (q_{AB}, δ_A 3.06, δ_B 2.82, J_{AB} = 6 Hz; 2H, CH_2-Epoxid), 7.3-7.75 (m; 5H, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e(%) = 205 (11.3; $(M - CH_3)^+$), 192 (32.2; $(M - CO)^+$), 177 (12.0), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{13}H_{20}OSi$ (220.39) Ber. C 70.85 H 9.15 Si 12.74
Gef. C 70.86 H 9.02 Si 12.52

12. Allgemeine Darstellung der N-Methyl-N-(2-TMSO-4-TMS-butyl)-carbonsäureamide 52 - 56

In einem Rundkölbchen, versehen mit Rückflußkühler und Trockenrohr, wurden 50 mmol Silylepoxid unter Katalyse

von 1 Mol% NaOTMS mit der äquimolaren Menge Silylcarbonsäure 8 h bei 140°C erhitzt. Die Reinigung der Additionsverbindungen erfolgte durch langsame Destillation i.Vak..

a) N-Methyl-N-(2-TMSO-4-TMS-butyl)-formamid (52)

Ausb. 10.2 g (74%); Sdp. 72°C/0.4 mm; n_D^{20} 1.4482.

IR (Film): 1670 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.1 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.00 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.24-0.6 (m; 2H, CH_2Si), 1.1-1.6 (m; 2H, CH_2C), 2.8 u. 2.9 (s; 3H, CH_3N), 3.13 (d, J = 6 Hz; 2H, CH_2N), 3.5-3.75 (m; 1H, CH), 7.9 u. 8.0 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 275 (0.1; $M^{+\cdot}$), 260 (8.6; $(M - CH_3^+)$), 203 (7.8; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CHOSi(CH_3)_3^+$), 147 (100; $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2^+$), 145(69), 115 (21.9), 73 (90.6; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{12}H_{29}NO_2Si$ (275.53)

Ber.	C	52.31	H	10.61	N	5.08	Si 20.39
Gef.	C	52.19	H	10.46	N	5.27	Si 20.20
		52.36		10.50		5.21	20.43

b) N-Methyl-N-(2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid (53)

Ausb. 9.8 g (67.9%); Sdp. 80-81°C/0.3 mm; n_D^{20} 1.4500.

IR (Film): 1640 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.3-0.8 (m; 2H, CH_2Si), 1.1-1.7 (m; 2H, CH_2C), 206 u. 2.12 (s; 3H, CH_3CO), 2.95 u. 3.1 (s; 3H, CH_3N), 2.7-4.0 (m; 3H, $CH-CH_2N$).

MS (70 rV): m/e(%) = 289 (1; $M^{+\cdot}$), 274 (18; $(M - (CH_3)^+$), 203 (7; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CHOSi(CH_3)_3^+$), 159 (68), 147 (100; $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2^+$), 73 (96; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{13}H_{31}NO_2Si_2$ (289.57)

Ber.	C 53.92	H 10.79	N 4.84	Si 19.40
Gef.	C 53.76	H 10.59	N 4.88	Si 19.20

c) N-Methyl-N-(2-methyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid (54)

Ausb. 12.3 g (81%); Sdp. 96-97°C/0.3 mm; n_D^{20} 1.4502.

IR (Film): 1670 (C=O), 1260 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.3-0.8 (m; 2H, CH_2Si), 1.2 (s; 3H, CH_3C), 1.25-1.9 (m; 2H, CH_2C), 2.15 (s; 3H, CH_3CO), 3.1 u. 3.2 (s; 3H, CH_3N), 3.3-3.9 (m; 2H, CH_2N).

MS (70 eV): m/e(%) = 288 (9; $(M - CH_3)^+$), 217 (32.2; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CCH_3OSi(CH_3)_3^+$), 159(55.6), 147 (24.4), 129 (27.8), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$), 55 (98).

$C_{14}H_{33}NO_2Si_2$ (303.59)

Ber.	C 55.39	H 10.96	N 4.61	Si 18.50
Gef.	C 55.30	H 10.81	N 4.63	Si 18.38

d) N-Methyl-N-(2-phenyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-formamid (55)

Ausb. 10.7 g (61%); Sdp. 130-132°C/0.02 mm als sirupöses Öl

IR (Film): 1640 (C=O), 1240 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.05 u. 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.16 u. 0.2 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.3-1.0 (m; 2H, CH_2Si), 1.75-2.25 (m; 2H, CH_2C), 2.6 u. 2.65 (s; 3H, CH_3), 3.3-4.35 (m; CH_2N), 7.5 (s, breit; 5H, C_6H_5), 7.9 u. 8.0 (s; CHO).

MS (70 eV): m/e(%) = 336 (4.8; $(M - CH_3)^+$), 279 (42; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CC_6H_5OSi(CH_3)_3^+$), 191 (15), 117 (82.7), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$).

e) N-Methyl-N-(2-phenyl-2-TMSO-4-TMS-butyl)-acetamid (56)

Ausb. 10.8 g (59%); Sdp. 114-116°C/0.01 mm; n_D^{20} 1.4935.

IR (Film): 1680 (C=O), 1250 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.00 u. 0.05 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.2 u. 0.25 (s; 9H, $OSi(CH_3)_3$), 0.35-1.0 (m; 2H, CH_2Si), 1.5-2.3 (m; 5H, CH_2C u. CH_3CO), 3.62 u. 3.92 (q_{AB_1}, J = 15 Hz u. q_{AB_2} J = 14 Hz; 2H, CH_2N), 7.5 (s; 5H, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e(%) = 350 (7.1; $(M - CH_3)^+$), 279 (54.3 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CC_6H_5OSi(CH_3)_3^+$), 191 (17), 159 (48), 147 (20), 117 (98.3), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{19}H_{35}NO_2Si_2$ (365.67)

Ber.	C 62.41	H 9.65	N 3.83	Si 15.36
Gef.	C 62.28	H 9.40	N 3.70	Si 15.18

13. Entsilylierung der Verbindungen 52 u. 55

a) N-Methyl-N-(2-hydroxy-4-TMS-butyl)-formamid (57)

2.75 g (10 mmol) 52 wurden in 50 ml absol. Methanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i.Vak. verblieben 1.9 g (94%) reines 57 als zähflüssiges Öl, welches in der Kälte langsam kristallisierte; n_D^{24} 1.4632.

IR (CCl_4): 3400 (OH, breit), 1660 (C=O), 1240 ($Si(CH_3)_3$), 1080 cm^{-1} (OH, sek.).

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0.00 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1-1.5 (m; 4H, CH_2CH_2), 2.6 u. 2.8.(s; 3H, CH_3N), 2.85-3.9 (m; 3H, $CHCH_2N$), 4.65 (s; 1H, OH), 7.95 u. 8.15 (s; 1H, CHO).

MS (70 eV): m/e(%)= 203 (0.2; $M^{+\cdot}$), 188 (2; $(M - CH_3)^+$), 116 (4), 103 (6), 75 (26.5), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$), 44 (20).

$C_9H_{21}NO_2Si$ (203.53)

Ber.	C 53.11	H 10.48	N 6.88	Si 13.80
Gef.	C 53.07	H 10.16	N 6.71	Si 14.02

b) N-Methyl-N-(2-hydroxy-2-phenyl-4-TMS-butyl)-formamid (58)

3.5 g (10 mmol) 55 würden in 50 ml 10 proz. Salzsäure bei 40°C 4 h gerührt. Die org. Phase nahm man in 50 ml Ether auf und wusch mehrmals mit wenig Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers wurde das Rohprodukt aus Petrolether (100-140) umkristallisiert. Man erhielt 58 in 80 proz. Ausbeute als farbloses, feinkristallines Pulver vom Schmp. 89°C.

IR (KBr): 3500 - 3200 (OH, breit), 1660 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.04 u. -0.02 (s; 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.1-0.8 (m; 2H, CH_2Si), 1.6-2.1 (m; 2H, CH_2C), 2.55 u. 2.65 (s; 3H, CH_3N), 2.75 u. 3.42 (s; 1H, OH), 3.66 u. 3.5 (q_{AB}, J = 14 Hz u. d, J = 4 Hz; 2H, CH_2N), 7.15-7.55 (m; 5H, C_6H_5), 7.82 u. 7.95 (s; 1H, CHO).

MS (70eV): m/e(%) = 279 (2.6; $M^{+\cdot}$), 207 (25.6; $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COHC_6H_5^+$), 191 (33.3), 178 (15.4), 117 (28.2), 73 (100; $(CH_3)_3Si^+$).

$C_{15}H_{25}NO_2Si$ (279.46)

Ber. C 64.47 H 9.02 N 5.01 Si 10.05

Gef. C 64.50 H 8.94 N 4.92 Si 9.88

ZUSAMMENFASSUNG

Die basenkatalysierte Ringöffnung von Epoxiden mit silylierten sekundären Carbonsäureamiden verläuft, wie wir zeigen konnten, erwartungsgemäß als S_N-Reaktion mit trans - Orientierung in bezug auf die am Reaktionszentrum teilnehmenden Gruppen.

So liefert die Umsetzung von Cyclohexenoxid mit N-Methyl--N-trimethylsilyl-formamid (9) das trans - 1-N-Methyl-formamido--2-trimethylsiloxy-cyclohexan (1), welches nach Entsilylierung das noch unbekannte trans -2-N-Methyl-formamido-cyclohexanol-1 (3)ergab.

Bei der Umsetzung von α, β - Trimethylsilylepoxiden erhielten wir in allen Fällen einheitliche Ringöffungsprodukte, die überraschenderweise unter α - Spaltung, also der sterisch ungünstigeren Position, entstanden waren. Aus Trimethylsilylepoxyethan (4) und 1-Trimethylsilyl-1.2-epoxypropan (5) entstanden so in mäßig bis guten Ausbeuten das N-Methyl-N--(1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-ethyl)-formamid (11), N-Methyl-N-(1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-ethyl)- acetamid (12) und das N-Methyl-N-(1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-propyl)-formamid (13). Das trans-1-Trimethylsilyl--2-phenyl-epoxyethan (6) zeigte bei der Umsetzung mit 9 recht geringe Reaktivität, doch konnte das erwartete N-Methyl-N--(1-trimethylsilyl-2-phenyl-2-trimethylsiloxy-ethyl)-formamid (14) massenspektrometrisch identifiziert werden.

Ist die α - Position zusätzlich mit großen Gruppen blockiert,

wie beim 2-Trimethylsilyl-1.2-epoxypropan (7) oder beim 1-Trimethylsilyl-1-phenyl-epoxyethan (8), so trat keine Reaktion ein.

Die Synthese der um eine Methylengruppe verlängerten, gegen Säuren äußerst labilen Allylepoxide gelang nur in zwei Fällen in befriedigender Ausbeute. So lieferte das 3-Trimethylsilyl--1.2-epoxypropan (28) in guter Ausbeute das N-Methyl-N-(2-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-formamid (35), während das recht stabile,am endständigen Kohlenstoffatom substituierte trans-1-Phenyl-1.2-epoxypropan (34) praktisch keine Reaktion einzugehen vermag.

Die in alkalischer Lösung aus den entsprechenden Chlorhydrinen über die Allylepoxide als unbeständige Zwischenstufe präparativ gut zugänglichen 3-Trimethylsilyl-propanale 37-39 setzten wir sowohl mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-formamid (9) als auch mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-acetamid (10)um und erhielten in guten Ausbeuten das N-Methyl-N-(1-trimethylsiloxy--3-trimethylsilyl-propyl)-formamid (41), das N-Methyl-N-(2-methyl-1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-acetamid (42), das N-Methyl-N-(2-phenyl-1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-formamid (43)und in geringer Menge das N-Methyl-N-(2phenyl-1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-acetamid (44).

Bei der Umsetzung der γ,δ - Trimethylsilylepoxide, wo die

Trimethylsilylgruppe durch zwei Methylengruppen vom Reaktionszentrum entfernt ist, stellten wir erwartungsgemäß eine normale Ringöffnung fest. Neben dem bekannten 4-Trimethylsilyl-1.2-epoxybutan (49) synthetisierten wir die beiden neuen, am C-2-Atom substituierte Epoxybutane, das 2-Methyl-4-trimethylsilyl-1.2-epoxybutan (50) und das 2-Phenyl-4-trimethylsilyl-1.2-epoxybutan (51) und erhielten bei der Reaktion mit 9 und 10 in sehr guten Ausbeuten das N-Methyl-N-(2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (52), das N-Methyl-N-(2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-acetamid (53), das N-Methyl-N-(2-methyl-2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-acetamid (54), das N-Methyl-N-(2-phenyl-2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (55) und das N-Methyl-N-(2-phenyl-2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-acetamid (56).

Entsilylierung von 52 und 56 führten zu den kristallinen Hydroxyderivaten N-Methyl-N-(2-hydroxy-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (57) und zum N-Methyl-N-(2-hydroxy-2-phenyl-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (58).

SPEKTRENANHANG

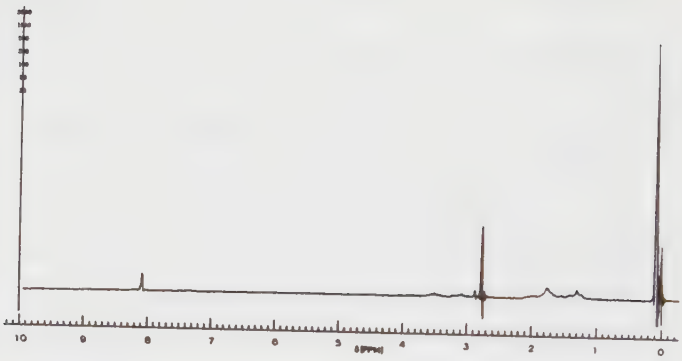


Abb. 1: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von trans-1-N-Methyl-formamido-2-trimethylsiloxy-cyclohexan (1)

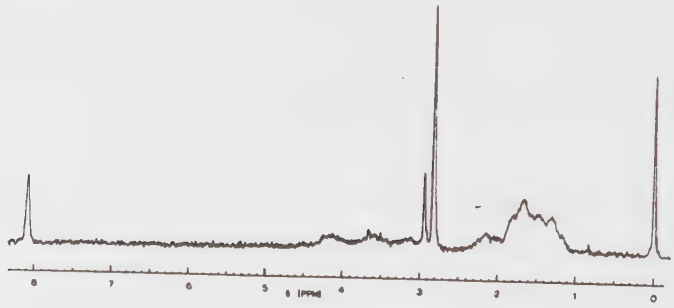


Abb 2: ^{1}H-NMR - Spektrum (60 MHz) von trans-2-N-Methyl-formamido-cyclohexanol-1 (3)

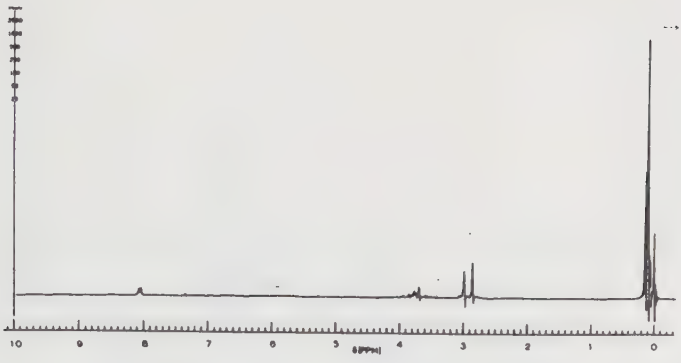


Abb. 3: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von N-Methyl-N-(1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-ethyl)-formamid (11)

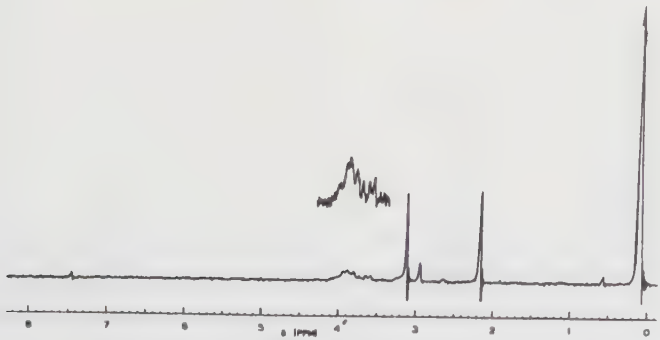


Abb. 4: ^{1}H-NMR - Spektrum (60 MHz) von N-Methyl-N-(2-hydroxy-1-trimethylsilyl-ethyl)-acetamid (18)

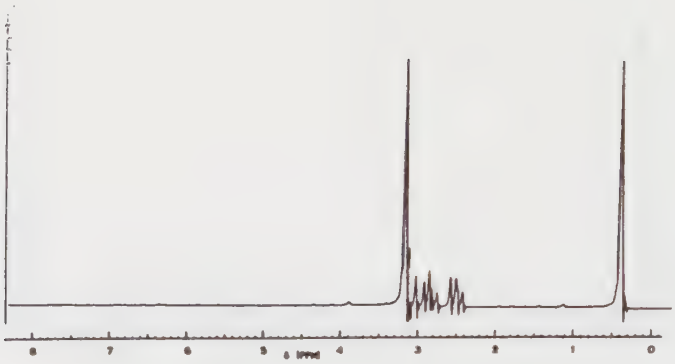


Abb. 5: ^{1}H-NMR - Spektrum (60 MHz) Bis-(chlormethyl)--methyl-silyl-epoxyethan (22)

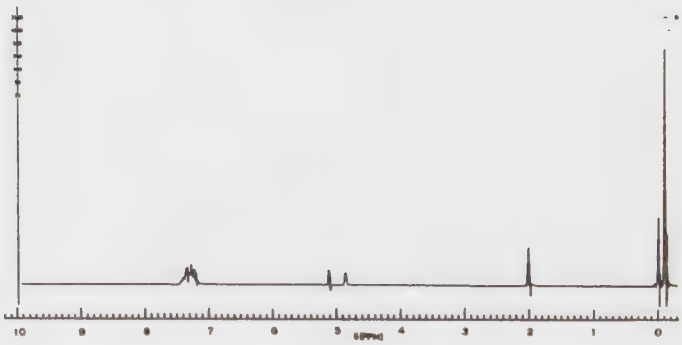


Abb. 6: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von 2-Phenyl-3-trimethylsilyl-1-propen (27)

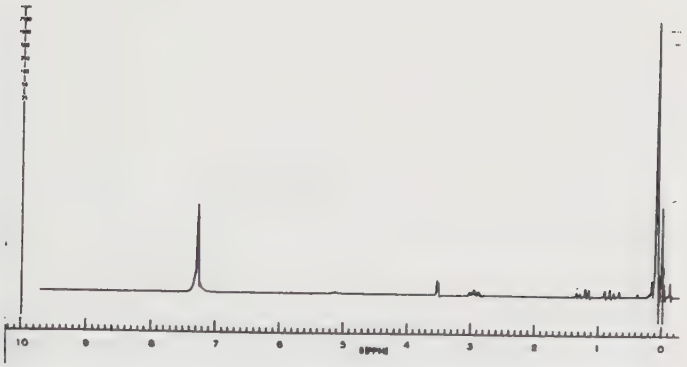


Abb. 7: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von trans-1-Phenyl-3-trimethylsilyl-1.2-epoxypropan (34)

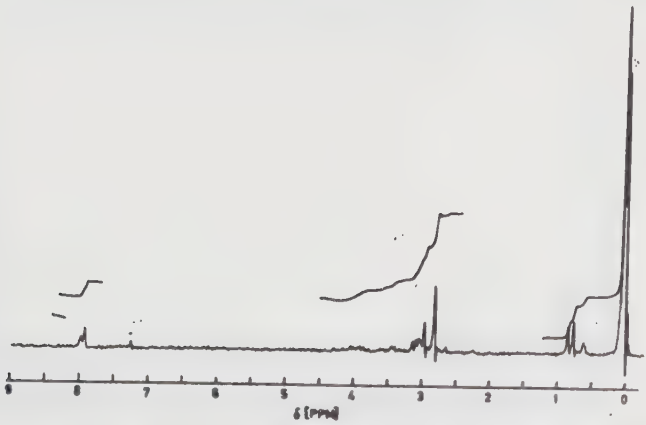


Abb. 8: ^{1}H-NMR - Spektrum (80 MHz) von N-Methyl-N-(2-tri--methylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-formamid (35)

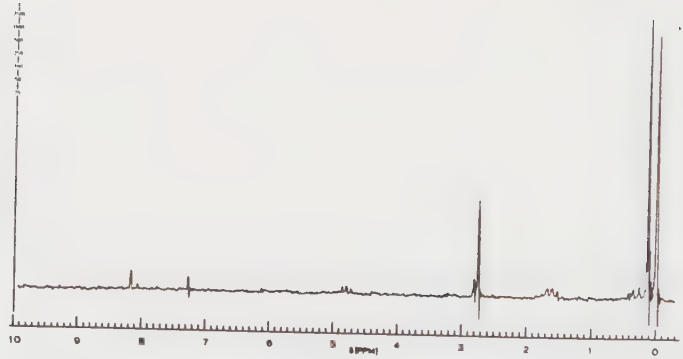


Abb. 9: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von N-Methyl-N-(1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-formamid (40)

Abb.10: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von N-Methyl-N-(2-methyl-1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-propyl)-formamid(41)

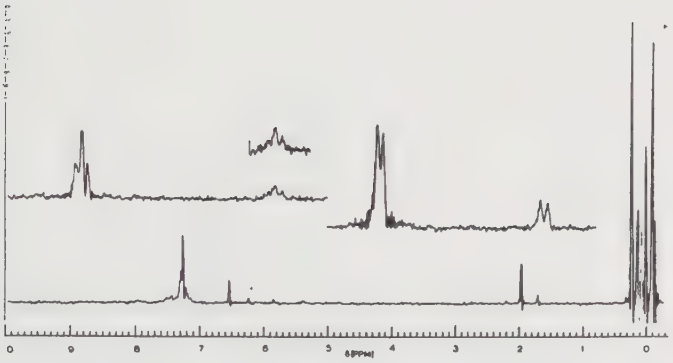


Abb.11: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von cis/trans-2-Phenyl--1-trimethylsiloxy-3-trimethylsilyl-1-propen (45)

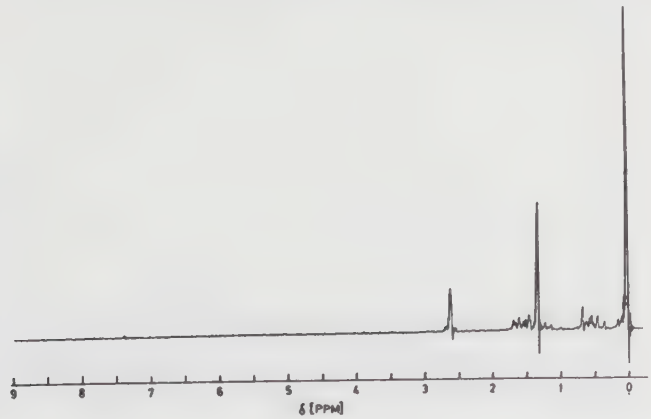


Abb.12: ^{1}H-NMR - Spektrum (80 MHz) von 2-Methyl-4-trimethylsilyl-1.2-epoxybutan (50)

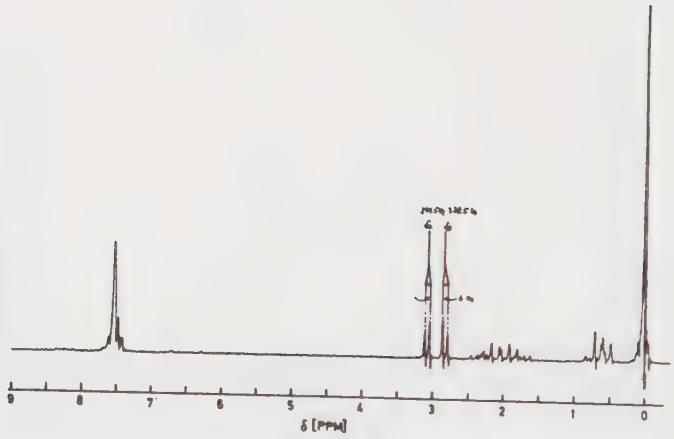


Abb.13: ^{1}H-NMR - Spektrum (80 MHz) von 2-Phenyl-4-trimethylsilyl-1.2-epoxybutan (51)

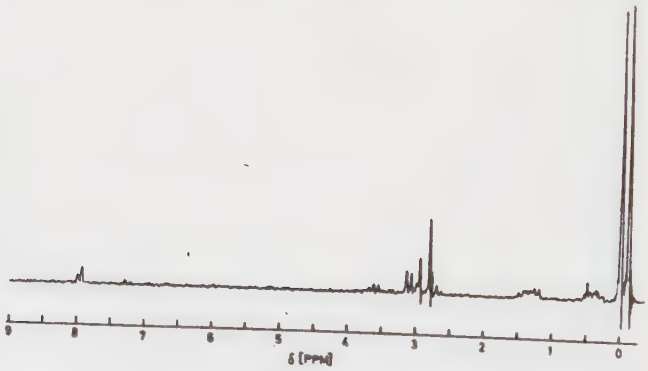


Abb.14: ^{1}H-NMR - Spektrum (80 MHz) von N-Methyl-N-(2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (52)

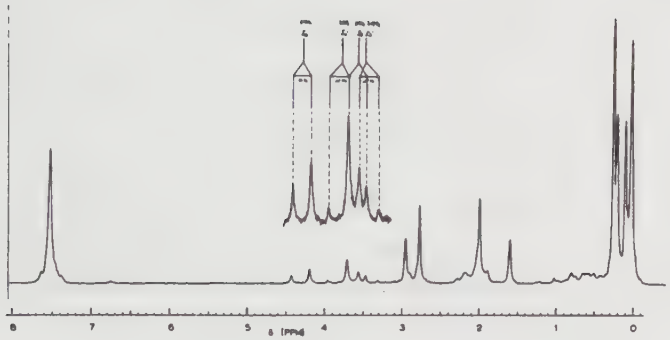


Abb.15: ^{1}H-NMR - Spektrum (60 MHz) von N-Methyl-N-(2-phenyl--2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-butyl)-acetamid (56)

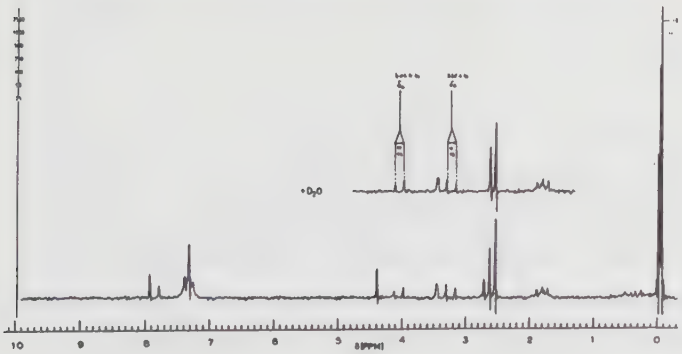


Abb.16: ^{1}H-NMR - Spektrum (100 MHz) von N-Methyl-N-(2-hydroxy--2-phenyl-4-trimethylsilyl-butyl)-formamid (58)

LITERATURVERZEICHNIS

1) L.Birkofer und H.Dickopp, Chem.Ber. 102, 14 (1969)

2) L.Birkofer und W.Kaiser, Justus Liebigs Ann.Chem. 1975, 266

3) E.W.Colvin, Chem.Soc.Rev. 7, 15 - 64 (1978)

4) G.Stork und E.Colvin, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2080 (1971)

5) C.Burtford, F.Cooke, E.Ehlinger und P.Magnus, J.Amer. Chem.Soc. 99, 4536 (1977)

6) F.Cooke und P.Magnus, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977, 513

7) J.J.Eisch und J.T.Trainer, J.Org.Chem. 28, 2870 (1963)

8) J.J.Eisch und J.E.Galle, J.Org.Chem. 41, 2615 (1976)

9) P.F.Hudrlik, R.N.Misra, G.P.Withers, A.M.Hudrlik, R.N.Rona und J.P.Arcoleo, Tetrahedron Letters 1976, 1453

10) P.F.Hudrlik, D.Peterson und R.J.Rona, J.Org.Chem. 40, 2263 (1975)

11) P.F.Hudrlik und D.Peterson, J.Amer.Chem.Soc. 97, 1464 (1975)

12) P.F.Hudrlik, A.M.Hudrlik, R.J.Rona, R.N.Misra, G.P.Withers, J.Amer.Chem.Soc. 99, 1993 (1977)

13) P.F.Hudrlik, J.P.Arcoleo, R.H.Schwartz, R.N.Misra und R.J.Rona, Tetrahedron Letters 1977, 591

14) C.M.Robbins und G.H.Whitham, Chem.Comm. 1976, 697

15) G.Stork und M.E.Jung, J.Amer.Chem.Soc. 96, 3682 (1974)

16) L.V.Nozdrina, Ya.I.Mindlin und K.A.Andrianov Russ.Chem.Rev. 42, 1973

17) R.E.Parker und N.S.Isaacs, Chem.Rev. 59, 739 (1959)

18) E.L.Eliel, Steric Effects in Org. Chemistry, S.106, John Wiley and Sons, Inc.,New York 1956

19) H.Dickopp, Diplomarbeit, Univ. Köln 1962

20) M.Mousseron, R.Granger, G.Combes und V.A.Pertzoff, Bull.Soc.Chim.France 1947, 850

21) C.A.Van der Werf, R.Y.Meisler und W.E.Mc Ewen, J.Amer. Chem.Soc. 76, 1231 (1954)

22) W.E.Grigsby, J.Hind, J.Chanley und F.H.Westheimer, J.Amer.Chem.Soc. 64, 2606 (1942)

23) L.W.Trevoy und W.G.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 71, 1675 (1949)

24) M.Mousseron, J.Jullien und Y.Jolchine, Bull.Soc.Chim. France 1952, 757

25) D.J.Peterson, J.Org.Chem. 33, 780 (1968)

26) F.A.Carey und J.O.Toler, J.Org.Chem. 41, 1966 (1976)

27) A.W.Jarvie, J.Organomet.Chem.Rev. 6, 153 (1970)

28) M.A.Cooke, C.Eaborn und D.R.M.Walton, J.Organom.Chem. 24, 301 (1970)

29) C.Eaborn und J.C.Jeffrey, J.Chem.Soc. 1954, 4266

30) A.Kopp, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf 1977

31) B.E.Borman, F.A.Bovey, J.Org.Chem. 38, 1719 (1973)

32) W.B.Jennings, Chem.Rev. 75, 305 (1975)

33) K.Mislow, M.Raban, Topics in Stereochemistry 1, 1 (1967)

34) L.J.Bellamy, The Infrared Spektra of Complex Molecules, Methuen and Co.Ltd., 1959, 108

35) K.Itoh, S.Sakai und Y.Ishii, J.Org.Chem. 32, 2210 (1967)

36) Ch.R.Hauser und Ch.R.Hance, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5091 (1952)

37) A.Wende und A.Gesierich, Plaste und Kautschuk, 8, 301 (1961)

38) V.Bažant und V.Matousek, Coll.Czech.Comm. 24, 3758 (1959)

39) W.D.Emmons und A.S.Pagano, J.Amer.Chem.Soc. 77, 89 (1955)

40) K.B.Sharpless und R.C.Michaelson, J.Amer.Chem.Soc. 95, 6163 (1973)

41) G.A.Tolstikov, V.P.Vur'ev und U.M.Dzhemilev, Russ.Chem. Rev. 44, 319 (1975)

42) H.Mimoum, J.Seree und L.Sajus, Bull.Soc.Chim.France 1969, 1481

43) L.F.Hatch und T.L.Patton, J.Amer.Chem.Soc. 76, 2705 (1954)

44) S.I.Sadykh-Zade, L.V.Nozdrina und A.D.Petrov, Dokl. Akad. Nauk.SSSR 118, 723

45) S.I.Sadykh-Zade und A.D.Petrov, Azerb.Khim.Zh.1962, 105 CA 59, 2847 (1963)

46) P.F.Hudrlik und G.P.Withers, Tetrahedron Letters 1976, 29

47) B.Rickborn und R.M.Gerkin, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1693

48) L.Birkofer und H.Dickopp, Chem.Ber. 101, 3579 (1968)

49) L.Birkofer und H.Dickopp, Angew.Chem. 76, 648 (1964)

50) J.P.Picard, A.Ekouya, J.Dunogues, N.Duffaut und R.Calas, J.Organomet.Chem. 93, 51 (1972)

51) L.F.Hatch und R.H.Perry, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3262 (1949)

52) P.J.Stang und M.G.Mangum, J.Amer.Chem.Soc. 96, 4562 (1974)

53) J.K.Rasmussen, J.Org.Chem. 39, 2558 (1974)

54) S.Brynolf, Acta Chem.Soc. 10, 883 (1956)

55) V.F.Mironov, Isv.Akad.Nauk SSSR 1955, 182
CA 50, 1574 (1956)

56) A.Ottolenghi, M.Fridkin und A.Zilkha, Canad.J.Chem.
41, 2977 (1963)

57) T.L.Chow, Hua Hsüeh Hsüeh Pao 24, 426 (1958); CA 54, 471

58) A.R.Bassindal und A.G.Brook, J.Organomet.Chem. 94, C21(1975)

59) D.Seyferth und L.G.Vaughan, J.Organomet.Chem. 1, 138 (1963)

60) D.Seyferth, L.Vaughan und R.Suzuki, J.Organomet.Chem.
1, 437 (1964)

61) L.I.Bai, A.Ya.Yakubovich und L.I.Muler, J.Gen.Chem.USSR,
34, 3746 (1964)

62) J.P.Dunogues, N.Duffaut und R.Calas, C.R.Acad.Sc.Paris,
C 278, 467 (1974)

63) G.A.Gornowicz, J.W.Ryan und J.L.Speier, J.Org.Chem. 33,
2918 (1968)

64) H.Bock und H.Seidl, J.Organomet.Chem. 13, 87 (1968)

65) E.W.Abel und R.J.Rowley, J.Organomet.Chem. 84, 199 (1975)

66) R.M.G.Roberts und F.el Kaissi, J.Organomet.Chem.
12, 79 (1968)

67) T.Tsuruta, S.Inoue und H.Koenuma, Makrom.Chem. 112,
58 (1968)

Die experimemtellen Arbeiten zu vorliegender Dissertation wurden von Mai 1977 bis Oktober 1979 am Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Leonhard Birkofer

gilt mein besonderer Dank für das wohlwollende Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegenbrachte sowie für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. G. Schmidtberg für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren und den Herren Dr. A. Steigl und Dr. H. Haddad für die Aufnahme und Auswertung der NMR - Spektren.

LEBENSLAUF

Am 5. September 1951 wurde ich als Sohn des Bankprokuristen Armin Kopp, verst. 1966, und seiner Ehefrau Sophie, geb. Siegers, in Düsseldorf geboren.

Ab Ostern 1958 besuchte ich die Volksschule und ab Ostern 1962 das Städt. Geschwister-Scholl-Gymnasium in Düsseldorf, wo ich im Sommer 1970 die Reifeprüfung ablegte.

Das Studium der Chemie begann ich im Wintersemester 1970 an der Universität München, wo ich im Sommer 1973 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1973 setzte ich das Studium an der Universität Düsseldorf fort und bestand dort das mündliche Diplom-Chemiker-Hauptexamen im April 1976, das mit der Fertigstellung der Diplom-Arbeit im März 1977 abgeschlossen wurde.

Die Diplom-Arbeit und die Doktor-Arbeit führte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. L. Birkofer im Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf aus, wo ich seit Februar 1979 mit der Verwaltung einer planmäßigen Assistentenstelle betraut bin.

Seit dem 9. Mai 1978 bin ich verheiratet mit der Studentin Monica Kopp, geb. Bordfeld.